

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de SPÉCIALITÉ (3^e Cycle)
PHYSIQUE (Spectronomie)

par

Françoise PERRET

SUJET

Contribution à l'étude des propriétés optiques
du fluoxyantimoniate de calcium

Soutenue le 30 janvier 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN	Président
F. GAUME	} Examineurs
P. MICHEL	
Mme F. GAUME	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre de DOCTEUR de SPÉCIALITÉ (3^e Cycle)
PHYSIQUE (Spectronomie)

par

Françoise PERRET

SUJET

Contribution à l'étude des propriétés optiques
du fluoxyantimoniate de calcium

Soutenue le 30 Janvier 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN

Président

F. GAUME

P. MICHEL

Mme F. GAUME

} Examineurs



LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0009

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD

BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique

MM. CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LE GAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHE NE VOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique

MM. MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCKET	Biologie végétale
Mle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LE FEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DE MARCQ	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de LYON.

Je veux exprimer ici ma vive gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du laboratoire, qui a dirigé mes recherches.

C'est avec une profonde reconnaissance que je remercie Madame GAUME, Maître de recherches au C.N.R.S., qui a guidé ces travaux et m'a constamment aidée de ses précieux conseils.

Je remercie Monsieur le Professeur M. DUFAY qui m'a fait bénéficier de son appareillage, ainsi que Messieurs les Professeurs F. GAUME et P. MICHEL qui ont bien voulu faire partie de mon Jury.

J'adresse enfin mes remerciements à mes camarades du laboratoire pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter.

K.H.BUTLER, M.J.BERGIN & V.M.B.HANNAFORD^{/1/} ont étudié la structure du fluoxyantimoniate de calcium, qu'ils ont préparé par calcination à l'air de mélanges de trioxyde d'antimoine, de carbonate de calcium et de fluorure de calcium.

F.GAUME-MAHN, R.BERNARD, P.DUPONT & J.JANIN^{/2/3/} ont montré que ce composé irradié par des radiations ultra-violettes se caractérise par une fluorescence appréciable. Les propriétés optiques ont été ensuite plus complètement étudiées par N.CHEVALIER^{/4/5/} qui a déterminé les spectres d'émission, d'excitation, d'absorption, et fait des mesures de déclin, de thermoluminescence et de photoconductibilité. J.ORIOL^{/5/6/} a repris ces mesures en étudiant l'action de différents activateurs.

Cependant, l'analyse radiocristallographique a révélé que le produit préparé selon la méthode de BUTLER contient de petites quantités de méta et de pyroantimoniate de calcium dont les domaines de formation et de stabilité sont assez voisins. La présence de méta et de pyroantimoniate perturbe les propriétés optiques, particulièrement la thermoluminescence. L'emploi de la méthode mise au point au laboratoire par C.LINARES^{/7/} qui comporte en particulier l'action d'un oxydant, permet d'obtenir une phase fluoro-méite pure.

Nous nous sommes proposé principalement dans ce travail d'étudier les propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium pur et de rechercher sur ce composé l'influence du plomb et du samarium.

Notre plan d'étude est le suivant -

1. Propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium pur.
2. Influence des activateurs sur les propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium.
3. Propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium activé au plomb.
4. Propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium activé au samarium.
5. Spectre d'émission de l'ion Sm^{3+} dans divers réseaux.
6. Conclusion.

CHAPITRE I

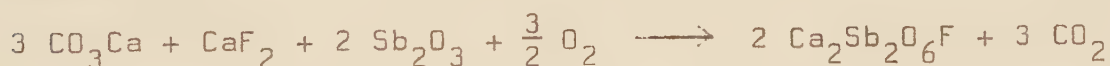
 PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXY-
 ANTIMONIATE DE CALCIUM PUR.

Avant de décrire les spectres d'émission, d'excitation et d'absorption et de rapporter les résultats de l'étude de la thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium, nous indiquerons le mode de préparation de ce produit.

PREPARATION.

a. Méthode utilisée.

Le fluoxyantimoniate de calcium se forme suivant la réaction :



On fait réagir les différents constituants en proportions stoechiométriques, avec un léger excès de CaF_2 pour obtenir une meilleure cristallisation. Dans la méthode de BUTLER^{/1/}, l'oxygène est fourni par l'air ambiant et le fluoxyantimoniate ainsi obtenu contient des quantités non négligeables de métaantimoniate et de pyroantimoniate de calcium.

C.LINARES^{/7/} a montré que si l'on introduit dans le mélange des constituants un oxydant tel que le chlorate de potassium, on obtient une phase pure. L'addition de

KClO_3 se fait suivant les proportions théoriques, c'est à dire 1 mole de ClO_3K pour 2 moles de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

b. Conditions opératoires.

On réalise un mélange homogène des constituants de la réaction par agitation mécanique. La poudre ainsi obtenue est tamisée puis calcinée en creuset de porcelaine dans un four à régulation automatique.

Le produit est maintenu pendant 1 h à 500°C , puis 1 h à 1000°C . La durée de mise en température du four utilisé est de 1 h 30 pour 1000°C .

On laisse ensuite refroidir lentement la préparation jusqu'à la température ambiante, à l'intérieur du four.

c. Contrôle de la pureté.

Le diagramme Debye-Scherrer du fluoxyantimoniate de calcium ainsi obtenu ne présente que les raies de la structure pyrochlore. On constate aussi la disparition totale des raies du méta et du pyroantimoniate, qui étaient visibles dans les spectres du produit préparé dans les conditions indiquées par BUTLER.

SPECTRE D'EMISSION.

a. Dispositif expérimental.

L'appareillage utilisé comprend :

- D Vase Dewar Pyrex
 J Joint torique
 P Pyrex
 C Cuivre
 S Soudure verre-métal
 B Bague de cuivre
 e échantillon
 Th Thermocouple
 r_1
 r_2 Robinets à vide
 F Passage pour les fils de la résistance
 F' Passage pour les fils du thermocouple
 Q Glace de quartz
 R Résistance de chauffage
 N Rodage
 E Enceinte à température variable
 A Introduction d'air liquide
 O Logement du thermocouple
 M Saillie permettant de pastiller l'échantillon

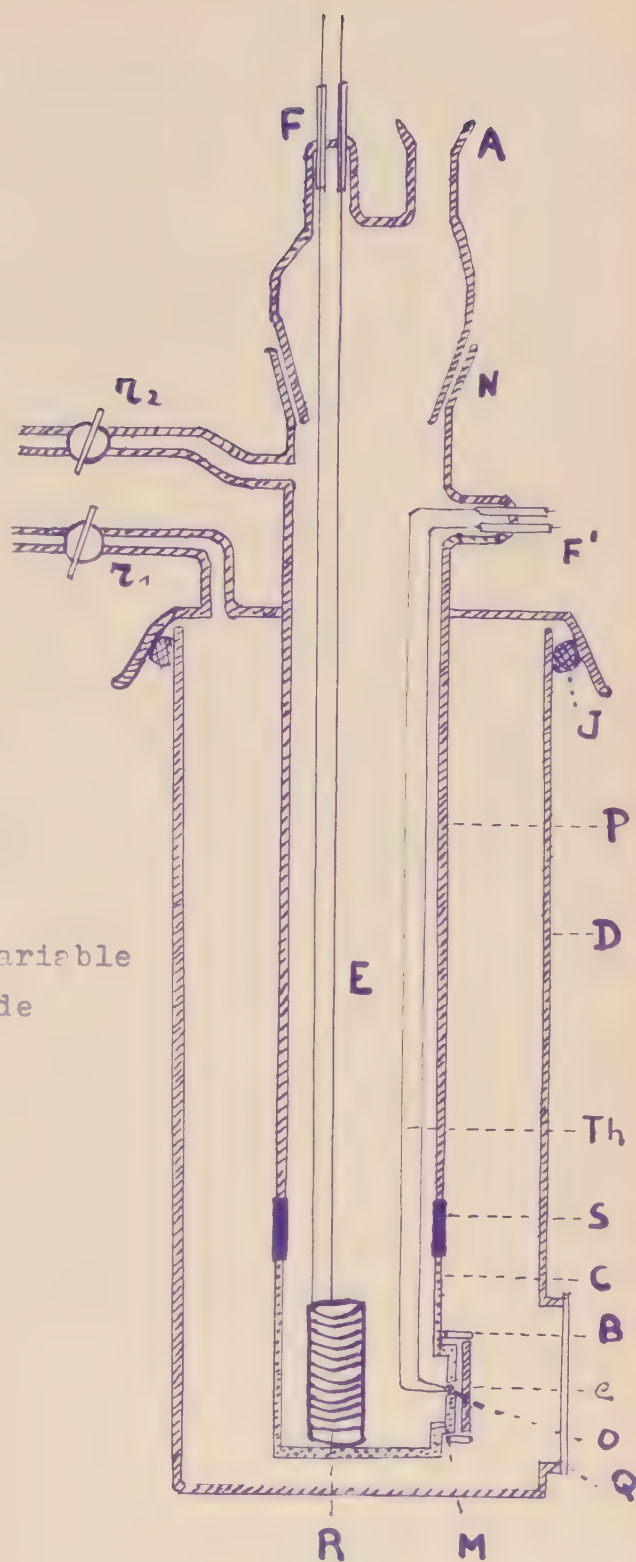


Fig. I Vase de Dewar

1. Le support sur lequel est déposée la substance lumineuse à étudier.
2. La source excitatrice de la luminescence.
3. Le récepteur du rayonnement émis par la substance.

1a. Support de la substance (fig.1).

C'est un vase de Dewar en pyrex à double enveloppe. Le vase est démontable, les deux enveloppes étant séparées par un joint torique.

A l'extrémité inférieure de la partie interne P est soudé, par l'intermédiaire d'un joint verre-métal, un manchon de cuivre C portant un disque en saillie M. Ce disque sert de support à l'échantillon e. La température du disque est fournie par un thermocouple relié à un galvanomètre, dont l'une des soudures est fixée au centre du disque et les deux autres maintenues dans la glace fondante.

Le cylindre externe D du vase de Dewar porte une glace de quartz Q à faces planes et parallèles à travers laquelle pénètre le rayonnement excitateur.

Le dispositif permet aussi l'étude de la thermoluminescence : le réchauffement de l'échantillon, suivant une loi linéaire, est assuré, à partir de -196°C , par une résistance chauffante R préalablement étalonnée.

2a. Source excitatrice de la luminescence.

Le produit peut être excité au moyen de l'une des deux sources suivantes :

- une lampe de Wood transmettant la radiation 3650 Å du mercure.

- une lampe à vapeur de mercure sous basse pression, à enveloppe de quartz, en forme de spirale. L'émission est alors constituée essentiellement par la radiation 2537 Å ; le rayonnement visible de cette lampe est, d'ailleurs, absorbé par un filtre Corning 9843.

Une lentille de quartz permet de concentrer sur la pastille le faisceau issu de la source.

3a. Dispositif récepteur.

Le rayonnement visible émis par le phosphor est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur Hilger, à la sortie duquel se trouve un photomultiplicateur du type RCA IP 21 relié à un microampèremètre G 225 AOIP.

Le monochromateur comporte un tambour gradué en longueurs d'onde. L'étalonnage a été vérifié à l'aide d'une lampe spectrale au mercure-cadmium-zinc et il peut être réajusté, dans le domaine considéré, grâce à une vis micrométrique disposée dans l'axe du tambour.

Pour étalonner le récepteur en énergie, c'est à dire pour déterminer en valeur relative l'énergie correspondant à la déviation θ du galvanomètre, on procède en trois étapes successives :

- le phosphor est remplacé par une couche de magnésium dont le facteur de réflexion est voisin de 1. La source est une lampe Mazda de 500 watts dont on connaît l'énergie E' en fonction de la longueur d'onde.

- le phosphor, excité par une lampe à vapeur de mercure émet pour chaque longueur d'onde une énergie inconnue E .

Si θ et θ' sont les déviations du galvanomètre correspondant aux énergies E du phosphor et E' de la lampe Mazda, pour une même longueur d'onde on a :

$$E = \frac{E'}{\theta'} \quad \theta = \alpha \theta'$$

- En réalité, E est la somme du flux d'énergie E_e émis par le phosphor et du flux excitateur E_r réfléchi par le phosphor :

$$E = E_e + E_r = \alpha \theta$$

d'où :

$$E_e = \alpha (\theta - \theta_r)$$

en posant :

$$E_r = \alpha \theta_r$$

θ_r est déterminé en remplaçant la pastille luminescente par un dépôt de magnésie fraîchement calcinée, dont le facteur de réflexion diffuse est peu différent de 1, c'est à dire sensiblement le même que celui de l'échantillon dans le domaine spectral étudié. Toutes les conditions expérimentales restant constantes, en particulier la position de l'échantillon, on note les valeurs de θ_r . On peut alors faire la correction $\theta - \theta_r$.

b. Etude des spectres d'émission.

Une étude comparative des spectres d'émission du fluoxyantimoniate de calcium préparé, selon la méthode de BUTLER, et selon la méthode de C.LINARES, a été faite à deux températures, 20°C et -196°C, et sous excitation par les radiations 2537 Å et 3650 Å.

Dans tous les cas on observe :

- à 20°C, une large bande orangée (fig.2,3,4,5) présentant des maximums à 5800 Å et 6300 Å.
- à -196°C, la même émission mais plus intense.
- une intensité plus forte sous excitation par $\lambda = 3650 \text{ Å}$ que par $\lambda = 2537 \text{ Å}$.

Le produit préparé par la méthode de C.LINARES présente, en outre, un maximum supplémentaire à 6800 Å pour -196°C, lorsqu'il est excité par $\lambda = 2537 \text{ Å}$ (fig.4).

SPECTRES D'EXCITATION.

a. Le dispositif expérimental comprend :

- une source excitatrice constituée par un tube à hydrogène dont on peut isoler successivement chacune des radiations au moyen d'un monochromateur Hilger à prisme de quartz.
- un support de la substance (disque de verre).
- un récepteur photoélectrique : c'est un photomultiplicateur du type RCA 931 A relié à un galvanomètre. Un filtre Wratten 8 placé derrière la substance élimine les radiations de longueur d'onde inférieure à 4000 Å.

λ excitatrice 2537 Å°

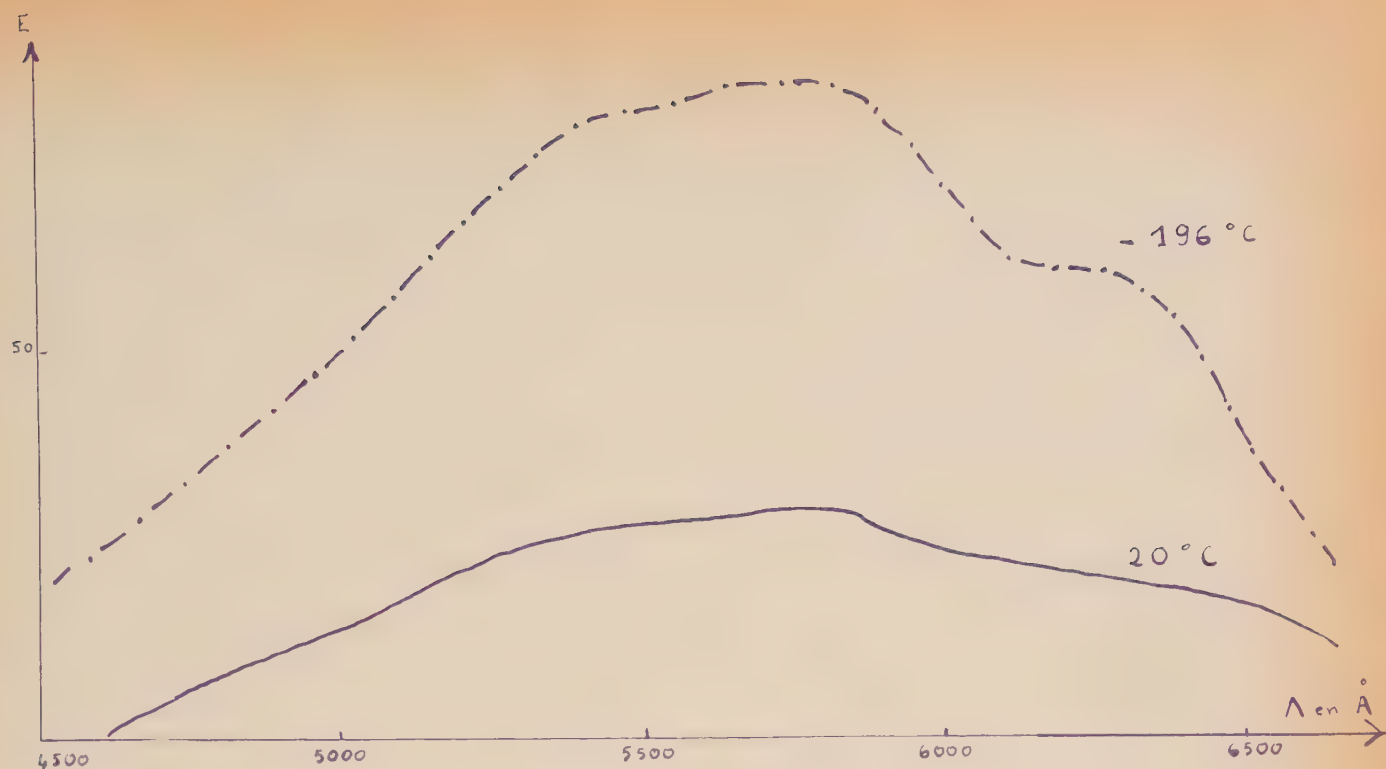


fig. 2

λ excitatrice 3650 Å°

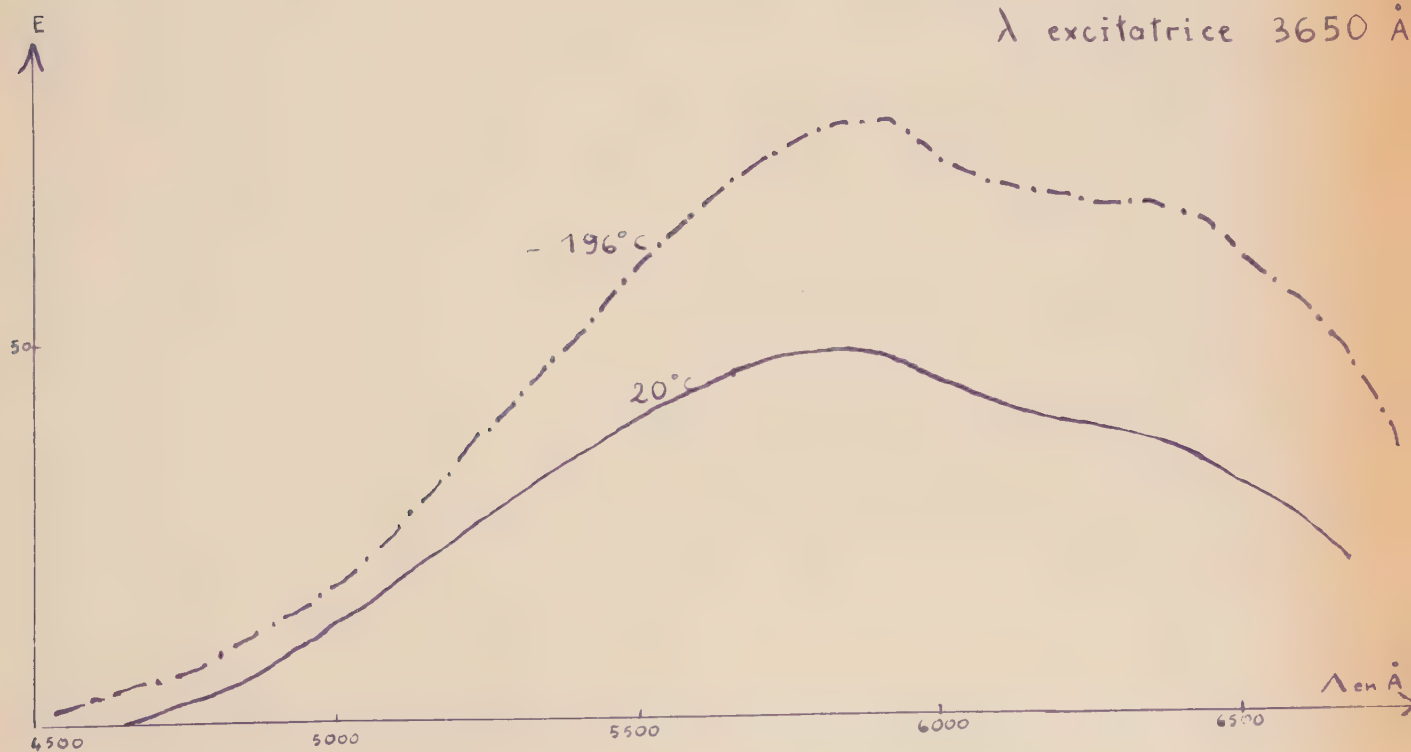


fig. 3

Spectres d'émission du Fluoxyantimoniate de calcium non activé (Butler)

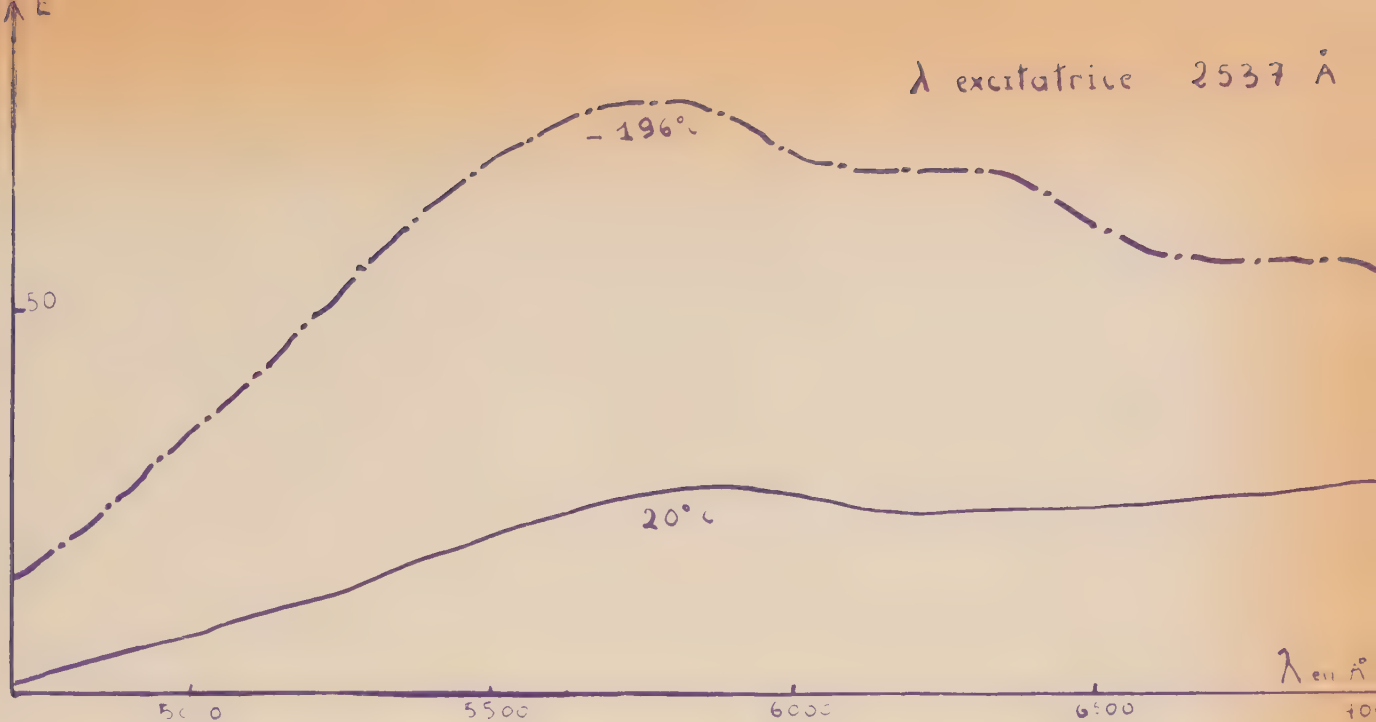


Fig. 4

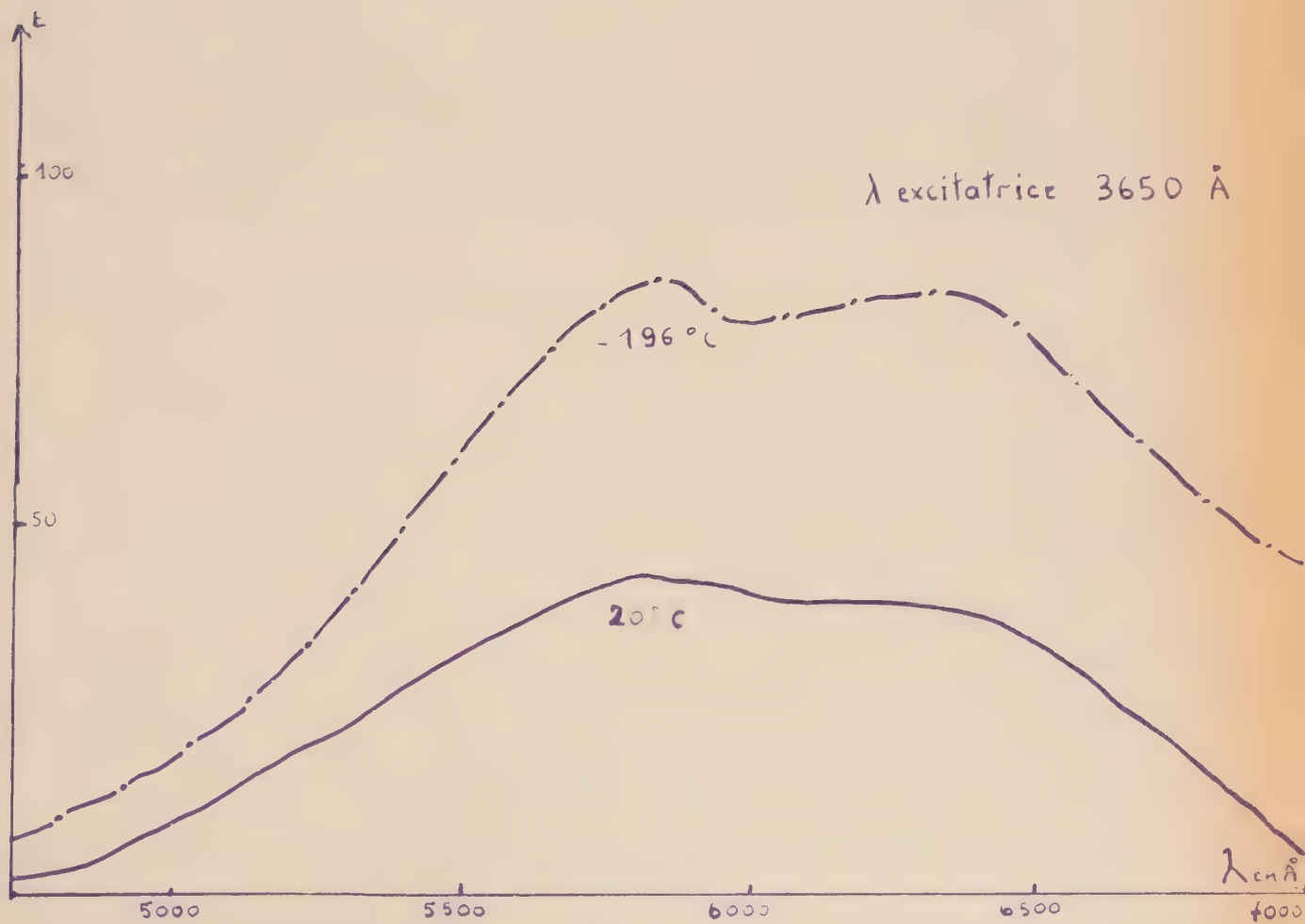


Fig. 5

Spectres d'émission du Fluoxyantimoniate de calcium pur non activé (Linarès)

b. Mode opératoire.

On irradie successivement la substance par des bandes quasi-monochromatiques, de différentes longueurs d'onde, du rayonnement émis par la lampe à hydrogène.

L'intensité de l'émission de fluorescence est mesurée en valeur relative au moyen du dispositif récepteur.

c. Etude du spectre d'excitation.

La courbe représentative des variations de l'énergie émise par le phosphor en fonction de la longueur d'onde excitatrice a été reproduite figure 15. Les ordonnées sont rapportées pour chaque longueur d'onde à une même valeur de l'énergie d'excitation.

On observe alors deux maximums vers 2300 Å et 3350 Å, le premier ayant une intensité supérieure à celle du second.

SPECTRE DE REFLEXION DIFFUSE.

a. Dispositif expérimental.

L'étude des spectres de réflexion diffuse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre Lerès T 2-D muni d'une source à hydrogène de 25 watts qui donne un flux à peu près constant entre 205 mμ et 500 mμ.

b. Etude des spectres.

On a représenté sur la figure 16 les courbes donnant en fonction de la longueur d'onde la différence relative entre le facteur de réflexion diffuse de la magnésie et

celui du produit étudié.

La courbe 1 se rapporte au fluoxyantimoniate non activé. L'absorption semble totale pour les longueurs d'onde inférieures à 2500 Å. Elle est réduite au 1/10 de cette valeur vers 3900 Å.

THERMOLUMINESCENCE.

a. Généralités.

Lorsqu'on excite un "phosphor" à une température suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas d'émission à cette température, l'énergie des électrons due à l'activation thermique est insuffisante pour qu'ils sortent des pièges; leur durée de vie moyenne dans les pièges est très grande.

Si l'on réchauffe ensuite cette substance à vitesse constante, la durée de vie des électrons dans les pièges diminue, l'activation thermique augmente et, à une température convenable, les électrons sont libérés.

Les pièges se vident alors successivement, les moins profonds les premiers, lorsque la durée de vie de leurs électrons est de l'ordre d'une seconde ou d'une fraction de seconde; la probabilité de sortie des électrons est alors voisine de 1.

En notant l'intensité d'émission en fonction de la température, on trace la courbe de thermoluminescence. Si le réseau ne comprend qu'une seule profondeur de piège ou des profondeurs peu différentes, la courbe ne présentera qu'un seul pic et l'intensité sera maximale pour la tem-

pérature de thermoluminescence T_m . S'il y a plusieurs profondeurs de pièges, on observera plusieurs pics plus ou moins distincts.

Nous savons que, pour un électron fixé dans un piège de profondeur E , la probabilité de sortie à la température T est de la forme :

$$p = s e^{-\frac{E}{kT}}$$

où s , constante caractéristique de la substance, dépend en général de l'énergie E , k étant la constante de Boltzmann.

Le nombre d'électrons sortant des pièges par unité de temps est proportionnel au nombre n d'électrons dans ces pièges et à leur température de sortie.

$$\frac{dn}{dt} = - n s e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$\frac{dn}{n} = - s e^{-\frac{E}{kT}} dt$$

Si la vitesse de chauffe β est constante, on a :

$$dT = \beta dt$$

$$\log \frac{n}{n_0} = - \int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{-\frac{E}{kT}} dT$$

$$n = n_0 e^{-\int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{-\frac{E}{kT}} dT}$$

En supposant qu'il n'y ait pas de recapture, tous les électrons passés dans la bande de conduction β retourneront directement à leur état fondamental.

L'intensité d'émission est donc proportionnelle au nombre d'électrons qui sortent des pièges :

$$I = - C \frac{dn}{dt}$$

$$I = n_0 C s e^{-\frac{E}{kT}} e^{-\int_0^T \frac{1}{\beta} s e^{-\frac{E}{kT}} dT}$$

C'est la formule de RANDALL & WILKINS^{/8/}.

Au maximum d'émission, on a :

$$\frac{dI}{dT} = 0$$

Soit en dérivant :

$$\frac{E}{kT_m^2} = \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT_m}}$$

$$\text{Log}_e \frac{s}{T_m^2} = \text{Log}_e \frac{ks}{E} - \frac{E}{kT_m}$$

La courbe représentant $\text{Log}_e(\beta/T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$ est une droite de pente $-E/k$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Log}_e(ks/E)$.

En choisissant plusieurs vitesses de chauffage $\beta^{9/}$, on peut obtenir plusieurs points d'une même droite puisque E , k , s restent constants.

Le tracé de cette droite permet alors de déterminer E/k donc E , puis s .

b. Dispositif expérimental.

La substance à étudier est placée dans un vase de Dewar analogue à celui qui est utilisé pour les spectres d'émission (fig.1), mais on a ajouté, au fond du vase, une résistance R (8 ohms). En faisant varier de façon appropriée le courant qui l'alimente, on peut réchauffer l'échantillon à vitesse constante depuis -196°C jusqu'à $+300^\circ\text{C}$. Les températures sont repérées au moyen du thermocouple Th .

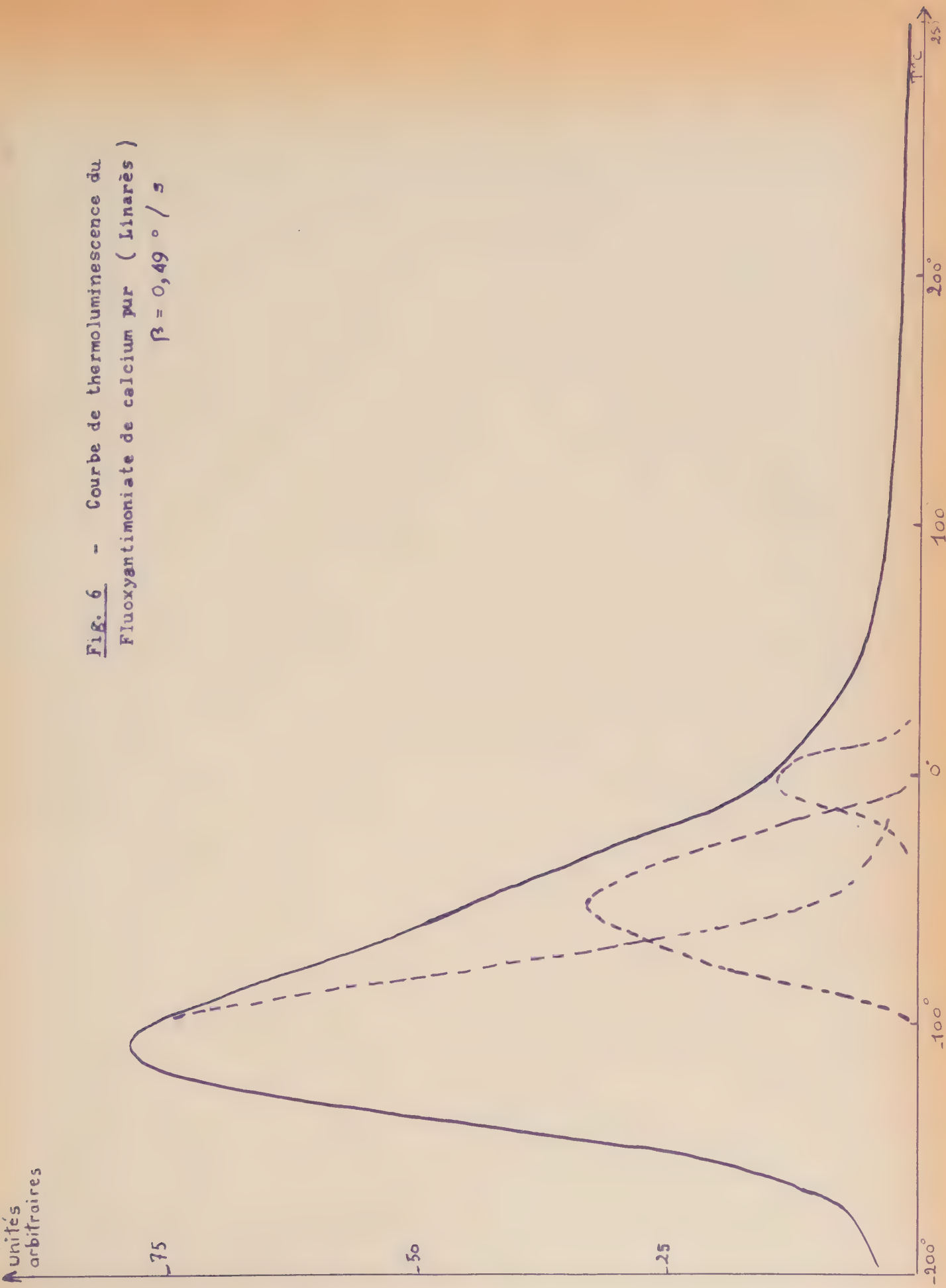
La source excitatrice est la lampe spiralée donnant essentiellement la radiation $2537 \text{ \AA}$.

c. Mode opératoire.

On excite le phosphor pendant 10 minutes à la température de l'azote liquide, puis on supprime l'excitation en maintenant la température constante pendant 20 minutes. L'émission de phosphorescence décroît lentement et devient alors négligeable.

On réchauffe ensuite graduellement le phosphor à une vitesse β aussi constante que possible, en notant les

Fig. 6 - Courbe de thermoluminescence du
Fluoxyantimoniate de calcium pur (Línarès)
 $\beta = 0,49^\circ / s$



E
↑ Unités
arbitraires

100

75

50

25

Fig. 1

- Courbe de thermoluminescence du
fluoxyantimoniate de calcium (Oriol)

$\beta = 0,49 \text{ } ^\circ/\text{s}$



variations de l'intensité de l'émission en fonction de la température.

Les mesures ont généralement été faites jusqu'à 250°C.

d. Etude de la courbe de thermoluminescence.

La courbe de thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium pur préparé selon la méthode de C.LINARES^{/7/} est représentée sur la figure 6. Il apparaît un maximum principal vers -105°C que l'on peut décomposer en 3 pics de Gauss situés respectivement vers :

-113°C

-58°C

-14°C

e. Variation de la courbe de thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium avec la pureté.

La courbe précédente, obtenue avec le produit préparé par la méthode de C.LINARES est nettement différente de celle établie par J.ORIOL^{/6/} (fig.7) qui présentait 6 pics de Gauss aux températures :

-102°C

-37°C

+8°C

+70°C

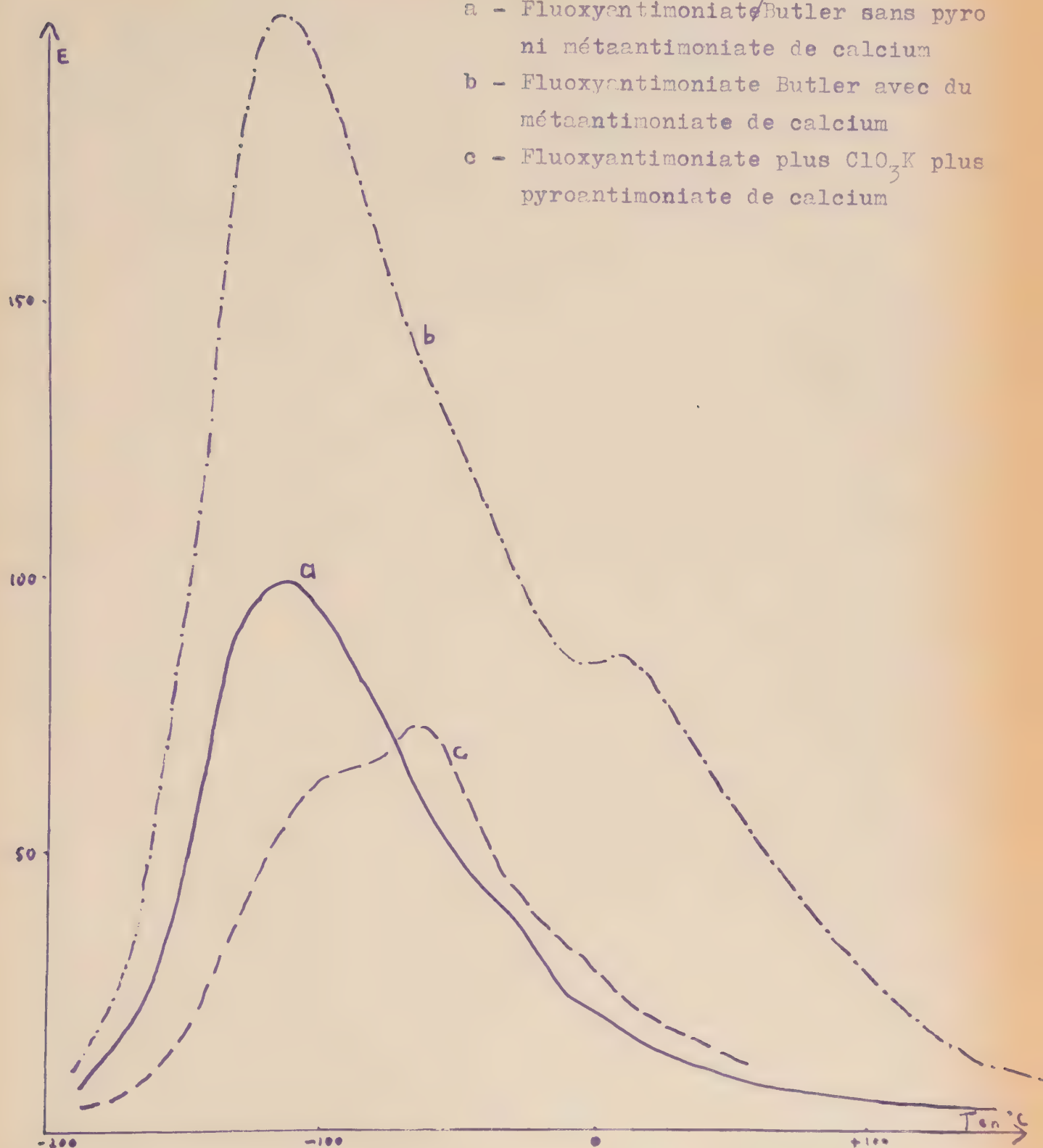
+155°C

+231°C

On peut supposer, étant donné l'incertitude sur la mesure des températures et la détermination des pics de Gauss, que les trois premiers pics correspondent à ceux du fluoxyantimoniate pur (fig.6). Mais les pics à +70°C, +155°C, +231°C n'ont pas été retrouvés; il nous a semblé que cette différence de comportement pouvait provenir des processus de préparation. Ceci nous a conduit à examiner successivement l'influence des facteurs suivants.

Fig. 0 a b c

Courbes de thermoluminescence $\beta = 0,49^\circ/\text{s}$



* Influence de l'addition de KClO_3 .

L'obtention du fluoxyantimoniate de calcium pur par la méthode de C.LINARES est liée à l'introduction de KClO_3 . Après oxydation puis cuisson, KCl ne se retrouve pas sur les diagrammes de rayons X. On peut penser que KCl s'est évaporé, ou que de petites quantités d'ions K^+ et Cl^- se sont introduites dans le réseau. Nous avons donc préparé, sans KClO_3 , et selon la méthode de BUTLER, un fluoxyantimoniate ne contenant qu'une très faible quantité de méta et de pyroantimoniate. La courbe de thermoluminescence (fig.8a) est analogue à celle du produit préparé par C.LINARES (fig.6) présentant essentiellement un maximum principal à basse température.

La disparition des pièges profonds ne semble donc pas liée à la présence d'ions Cl^- ou K^+ dans le réseau.

* Influence de la teneur en métaantimoniate.

Nous avons préparé sans KClO_3 un échantillon dans lequel un défaut de 10 % de CaCO_3 a provoqué l'apparition d'une quantité importante de métaantimoniate de calcium.

L'examen aux rayons X ne fait apparaître que les raies caractéristiques du fluoxyantimoniate et du métaantimoniate de calcium.

La courbe de thermoluminescence de cet échantillon est représentée sur la fig.8b. Elle présente le maximum principal à -113°C du fluoxyantimoniate pur mais, de plus, un maximum secondaire apparaît vers $+10^\circ\text{C}$, plus nettement que dans le cas du fluoxyantimoniate pur. Ce pic correspond sensiblement au pic principal du métaantimoniate.

* Influence de la teneur en pyroantimoniate.

Par une cuisson prolongée à 1000°C , en présence de KClO_3 , nous avons obtenu un phosphor dont la teneur en pyroantimoniate est assez élevée, sans qu'aucune trace de métaantimoniate n'apparaisse sur les diagrammes Debye-Scherrer.

La courbe de thermoluminescence de cet échantillon de fluoxyantimoniate de calcium est représentée sur la fig.8c. Elle présente le maximum à -113°C du fluoxyantimoniate pur, mais le maximum principal se trouve maintenant vers -65°C ; le pic correspond sensiblement à celui trouvé avec le pyroantimoniate pur activé au plomb vers -80°C .

* En résumé, si l'on admet la présence de traces non décelables aux rayons X de pyro et de métaantimoniate de calcium dans le fluoxyantimoniate préparé par C.LINARES, il semble que :

- le maximum principal de la courbe de thermoluminescence de ce phosphor vers -113°C soit dû au fluoxyantimoniate pur lui-même.

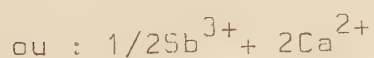
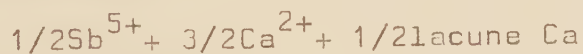
- le second maximum de Gauss observé vers -60°C soit lié à la présence du pyroantimoniate de calcium.

- le troisième maximum, peu intense, soit dû au métaantimoniate.

VARIATIONS DES PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXYANTIMONIATE DE CALCIUM AVEC SA COMPOSITION.

Si l'on admet, dans la structure type pyrochlore, des liaisons principalement ioniques et l'antimoine entièrement à l'état pentavalent, la formule $M_2Sb_2O_7$ qui est équilibrée en charges + et - lorsque tous les sites "b" et "f" sont occupés par des oxygènes, ne l'est plus lorsqu'on remplace une partie de l'oxygène par du fluor. Ainsi, dans le produit $Ca_2Sb_2O_6F$ que nous avons préparé pour nos essais, il y a un excès de charges positives.

L'équilibre électrique peut néanmoins être réalisé si l'on admet qu'il existe des lacunes de calcium ou qu'une partie de l'antimoine passe à l'état trivalent. Les schémas correspondants seraient alors :



par molécule de composé. Un quart des atomes d'antimoine devrait se trouver à l'état trivalent dans le produit de formule $Ca_2Sb_2O_6F$.

MOONEY^{/12/}, qui a préparé et dosé le fluoxyantimoniate de calcium, trouve la formule $Ca_{1.56}Sb_2O_{6.37}F_{0.44}$ dans laquelle l'équilibre des charges est réalisé. La valeur des coefficients obtenus peut cependant être mise en doute, car l'auteur a dosé l'oxygène par différence et n'a pas déterminé la masse moléculaire.

En fait, il semble que la structure pyrochlore, de maille assez grande ($a > 10 \text{ \AA}$) et assez peu remplie, puisse exister

même si les proportions des éléments constitutifs varient dans d'assez larges limites. Pour le montrer, nous avons préparé divers échantillons de fluoxyantimoniate, en présence de KClO_3 , en faisant varier la teneur en CaF_2 du mélange initial. Ces échantillons ont ensuite été dosés au laboratoire par C.AIT-YAHIA^{/14/}. Les résultats sont les suivants :

Echantillon 1

Composition prévue avant calcination $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$.

Eléments	% prévus avant calcination	% trouvés dans le produit calciné
Ca	18,3	19,4
Sb	55,5	54,5
F	4,15	4,19

Echantillon 2

Composition prévue avant calcination $\text{Ca}_{1.3}\text{Sb}_2\text{O}_x\text{F}_{1.44}$.

Eléments	% prévus avant calcination	% trouvés dans le produit calciné
Ca	12,2	11,8
Sb	57,3	51,3
F	6,44	5,67

Echantillon 3

Composition prévue avant calcination $\text{Ca}_{1.3}\text{Sb}_2\text{O}_x\text{F}$.

Eléments	% prévus avant calcination	% trouvé dans le produit calciné
----------	----------------------------	----------------------------------

F	4,57	4,03
---	------	------

Le calcium et l'antimoine n'ont pas été dosés ici.

Ces dosages ne permettent que de comparer des masses d'éléments introduits et trouvés. Les coefficients exacts de la formule ne pourraient être établis qu'après un dosage de l'oxygène (autrement que par différence) et la détermination de la masse moléculaire.

On voit que, en première approximation, les teneurs en Ca, Sb et F se retrouvent après calcination. D'autre part, les spectres de diffraction de rayons X montrent que, malgré ces écarts de composition, la structure type pyrochlore se conserve, sans modification du paramètre.

En revanche, il n'en est pas tout à fait ainsi pour les propriétés optiques. On voit, dans le tableau 1, que l'émission est d'autant plus intense que la teneur en fluor est plus élevée. En particulier, le phosphor $\text{Ca}_{1.30}\text{Sb}_2\text{O}_x\text{F}_{1.44}$ a une très forte émission. Par contre, avec 0,44 atome de fluor, les produits ne sont pas luminescents sous la longueur d'onde excitatrice 3650 Å. En même temps, du fait de l'excès de CaO par rapport à CaF_2 dans les préparations pauvres en

fluor, il se forme du métaantimoniate.

Nous avons essayé de réaliser un phosphor où les charges + et - seraient équilibrées en remplaçant progressivement le calcium par le sodium. Nous avons constaté, à mesure que la teneur en Na augmente :

1. Sous excitation par $3650 \text{ \AA}$, une extinction progressive de la luminescence, la position du maximum restant inchangée. Le produit $\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ n'est plus luminescent.

2. Sous excitation par $2537 \text{ \AA}$, un renforcement de l'émission et son déplacement progressif vers le bleu. Le phosphor $\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ a une émission violette intense à -196°C .

Formule prévue avant calcination	Emission	
	sous excitation par 2537 Å	sous excitation par 3650 Å
$\text{Ca}_{1.56}\text{Sb}_2\text{O}_{6.56}\text{F}_{0.44}$	forte	nulle
$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$	moyenne	moyenne
$\text{Ca}_{1.30}\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$	forte	forte
$\text{Ca}_{1.30}\text{Sb}_2\text{O}_{5.56}\text{F}_{1.44}$	forte	forte
$\text{CaNaSb}_2\text{O}_6\text{F}$	moyenne	faible
$\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$	assez forte	très faible
$\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$	violette forte (à -196°C)	nulle

TABLEAU n°1

CONCLUSION.

En résumé, l'étude optique du fluoxyantimoniato de calcium sans activateur montre que ce corps présente, sous excitation par les radiations 2537 et 3650 Å, une émission orangée et une phosphorescence d'assez longue durée. Ce phosphor est donc autoactivé. Une telle activation, qui se retrouve dans d'autres composés comme CaSb_2O_6 , $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ où l'antimoine a la coordinance 6, pourrait être due à certains groupements Sb^{5+} -oxygène. L'autoactivation par les anions a déjà été signalée pour les tungstates^{/15/}, les niobates et les tantalates^{/7/}.

Il semble cependant que le cas du fluoxyantimoniato soit plus complexe. Les groupements luminogènes Sb^{5+} -oxygène existant également dans CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, paraissent modifiés par la présence de fluor puisqu'ils deviennent excitables par la radiation 3650 Å (on verra plus loin, en effet, que CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ne sont pas excités par la radiation 3650 Å). On peut penser qu'une modification de la nature des centres interviendrait par une substitution assez importante de fluor à l'oxygène (le centre serait alors Sb^{5+} -oxygène-fluor) ou par une accumulation notable de charges autour de ce centre (par exemple, charges + en excès dans la composition $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$). Cette dernière modification serait étayée par le fait que le produit $\text{Na}_3\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$, électriquement neutre, n'est plus excitable par 3650 Å. Cependant, la présence de sodium pourrait amener d'autres perturbations, si bien qu'il est difficile de tirer de cette

expérience une conclusion très nette.

L'émission sous excitation par la radiation $2537 \text{ \AA}$ semble liée davantage aux propriétés du réseau qu'à la nature même des centres. Elle a en effet lieu dans tous les cas quelle que soit la nature des centres, et d'autre part est modifiée par des variations de la compositions du réseau (concentration ou nature des atomes métalliques sur les sites "c").

CHAPITRE II

INFLUENCE DES ACTIVATEURS SUR
LES PROPRIETES OPTIQUES DU
FLUOXYANTIMONATE DE CALCIUM.

L'action des activateurs Mn, Re, Bi, Pb, Ce, Pr et Sm sur les propriétés optiques du fluoxyantimonate de calcium a été étudiée par J.ORIOL^{/6/}.

Les résultats obtenus par J.ORIOL sont les suivants :

Excités par les radiations ultra-violettes $\lambda=3650 \text{ \AA}$ et $\lambda=2537 \text{ \AA}$, les produits activés ont une luminescence jaune analogue à celle du fluoxyantimonate pur. Les spectres d'émission présentent, comme pour les échantillons non activés, une bande étalée, plus ou moins intense, entre 5300 et 6530 $\text{\AA}$. Seuls le samarium et le praséodyme en concentration suffisante donnent un spectre de raies. Entre -196°C et $+250^{\circ}\text{C}$, l'intensité de l'émission diminue lorsque la température augmente.

Les diagrammes Debye-Scherrer, réalisés pour chacun des produits, révèlent que le fluoxyantimonate se trouve mélangé à de petites quantités (quelques %) de méta et de pyroantimonate de calcium dont les domaines de stabilité sont assez voisins. La proportion de ces deux phases parasites varie d'une façon parfois assez inattendue dans les différents échantillons.

La thermoluminescence de ces produits a été également

examinée et l'on a observé que le rhénium, le manganèse, le bismuth, aux teneurs où ils provoquent une émission, modifient peu la courbe de thermoluminescence du fluoxyantimoniate.

Dans les échantillons activés au samarium et au praséodyme qui contiennent peu de méta et de pyroantimoniate, on constate en revanche que les pièges profonds disparaissent.

Le cérium a une action intermédiaire entre celle du rhénium et celle du samarium.

Enfin, les échantillons activés au plomb, qui semblent contenir un peu plus de pyroantimoniate, se distinguent par une très nette exaltation de l'émission due aux pièges profonds, correspondant à des énergies voisines de 1 ev.

Il nous a donc semblé intéressant d'examiner plus en détail le rôle du plomb en raison des phénomènes de phosphorescence observés, et celui du samarium qui donne un spectre de raies.

L'activation par le plomb fait l'objet du chapitre III, les résultats de l'étude du fluoxyantimoniate activé au samarium figurent au chapitre IV.

CHAPITRE III

PROPRIETES OPTIQUES DU FLUORXY- ANTIMONATE DE CALCIUM ACTIVE AU PLOMB.

PREPARATION.

Nous avons utilisé deux méthodes^{/6/}.

a. La méthode de J. ORIOL.

On réalise par agitation mécanique un mélange homogène de CaCO_3 , CaF_2 et Sb_2O_3 en proportions stoechiométriques.

On ajoute 5 cm³ d'une solution aqueuse d'acétate de plomb pour faire une pâte homogène que l'on sèche ensuite 15 H à 100°C. La pâte sèche est ensuite broyée au mortier d'agate. Puis on calcine 1 H à 500°C et 1 H à 1000°C (temps de montée du four : 1 H pour atteindre 500°C et 1 H pour passer de 500°C à 1000°C).

Nous avons préparé ainsi quatre échantillons avec la même teneur de 0,1g% en plomb, en faisant varier légèrement la pureté des produits et la position des creusets dans le four. Examinées aux rayons X, ces quatre produits montrent essentiellement les raies de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$, mais aussi les raies faibles du pyro et du métaantimoniate de calcium.

b. La méthode de C.LINARES/7/.

Au mélange initial, on ajoute ClO_3K comme nous l'avons fait dans le cas du fluoxyantimoniate non activé, puis quelques cm^3 de la solution aqueuse d'acétate de plomb. On laisse à l'étuve pendant une vingtaine d'heures, et l'on procède de la même manière que pour le fluoxyantimoniate non activé (temps de montée du four : 20 minutes pour atteindre 500°C et 80 minutes pour passer de 500°C à 1000°C).

Nous avons ainsi préparé des échantillons à quatre teneurs en plomb : 0,01 g %, 0,05 g %, 0,1 g % et 0,5 g %.

Les diagrammes Debye-Scherrer de ces quatre phosphors ne présentent que les raies du fluoxyantimoniate de calcium pur.

SPECTRES D'EMISSION.

a. Dispositif expérimental.

Nous avons utilisé le montage décrit au chapitre I.

b. Etude des spectres d'émission.

On obtient des spectres identiques à ceux qui sont fournis par le fluoxyantimoniate non activé, et, comme dans ce dernier cas, le nombre des bandes dépend de la méthode de préparation et de la longueur d'onde excitatrice ($3650 \text{ \AA}$ ou $2537 \text{ \AA}$).

On observe deux bandes à $5800 \text{ \AA}$ et $6300 \text{ \AA}$ dans toutes les préparations et 1 bande supplémentaire à $6800 \text{ \AA}$ pour -196°C lorsqu'on emploie la méthode de C.LINARES et l'exci-

Fig. 9 A et B

Spectres d'émission du fluoxyantimoniate de calcium
activé à 0,1 g % de plomb (Oriol)

A λ excitatrice = 2537 Å

B λ excitatrice = 3650 Å

unités arbitraires

100

50

4700

4800

5300

5800

6500

Å mÅ

196°C - A

196°C - B

20°C B

20°C A

250°C B

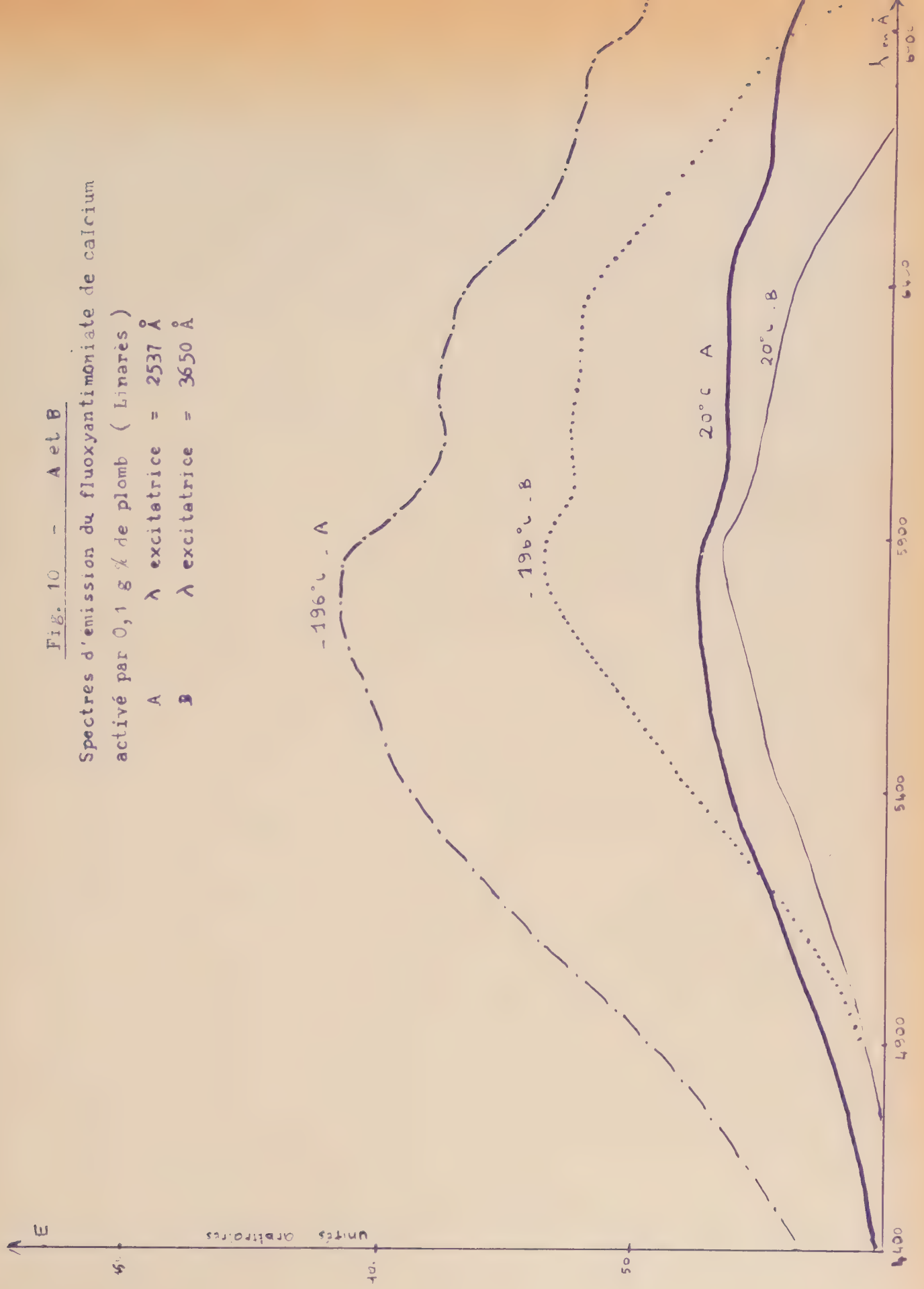
150

Fig. 10 - A et B

Spectres d'émission du fluoxyantimoniate de calcium
activé par 0,1 g % de plomb (Linarès)

A λ excitatrice = 2537 Å

B λ excitatrice = 3650 Å



tation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ (fig.9 & 10).

L'intensité de l'émission est nettement plus forte, dans le cas du phosphor préparé selon la méthode de C.LINARES, sous excitation par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ qu'en excitant par la raie $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ (fig.10).

c. Observations relatives au pyroantimoniate de calcium.

Nous avons préparé des échantillons de pyroantimoniate en présence de chlorate de potassium. La pureté de ces produits, contrôlée aux rayons X, s'avère satisfaisante; l'excès de chaux en particulier, est bien éliminé par un traitement à l'acide chlorhydrique à 10 %.

Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons établi les spectres d'émission de ces émissions, qui ont respectivement comme teneur en plomb :

0,01 g % 0,05 g % 0,1 g % 0,5 g %

Ces spectres (fig.11 et 12) sont en accord avec les résultats obtenus par S.VERGIER^{/11/}.

A -196°C , le pyroantimoniate présente, sous excitation par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, un maximum très intense dans le bleu-violet et une bande beaucoup plus faible dans l'orangé avec 2 maximums à $5800 \text{ \AA}$ et $6300 \text{ \AA}$.

A 20°C , nous n'observons que la bande orangée avec un maximum principal vers $\lambda = 5800 \text{ \AA}$ et 2 maximums secondaires vers $6300 \text{ \AA}$ et $6700 \text{ \AA}$.

Entre les concentrations 0,01 g % Pb et 0,1 g %, l'intensité de la bande orangée croît avec la concentration, tandis

Fig. 11

Spectres d'émission du pyroantimoniate de calcium activé au plomb
 sous excitation par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ à température
 ambiante avec 4 teneurs différentes de plomb

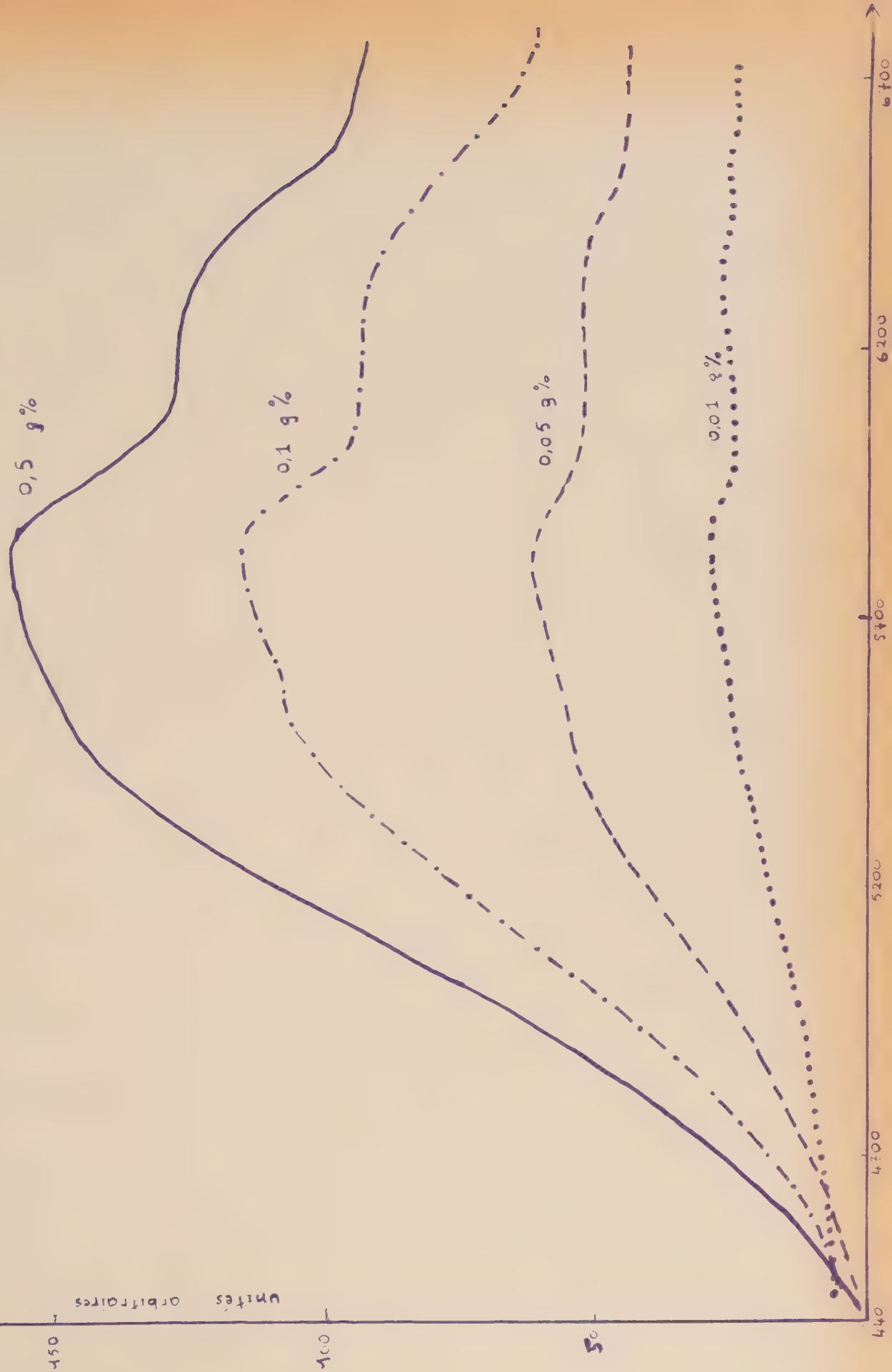
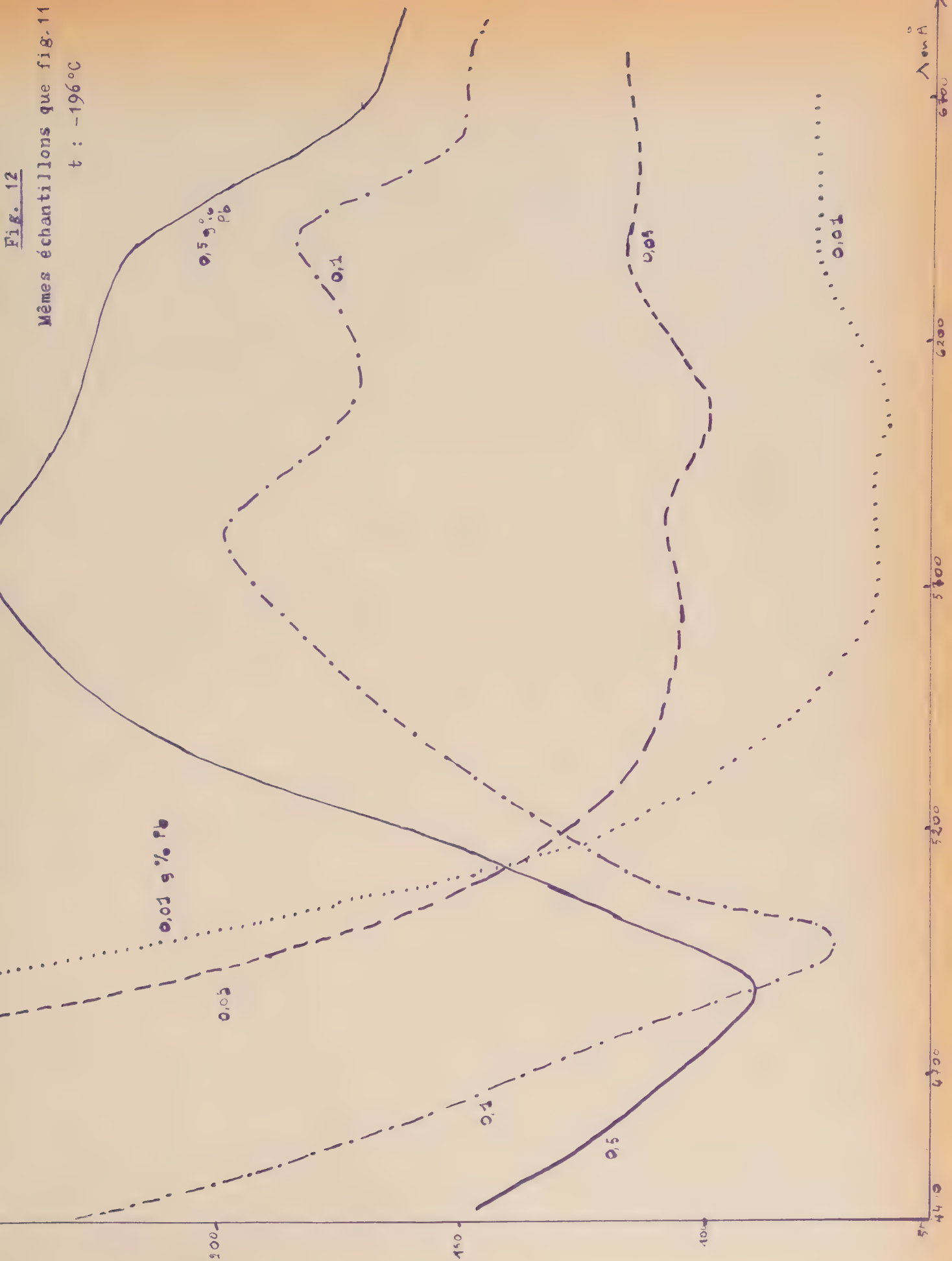


Fig. 12

Mêmes échantillons que fig. 11

$t : -196^{\circ}\text{C}$



que celle de la bande bleue décroît.

d. Observations relatives au métaantimoniate de calcium.

L'échantillon étudié activé au plomb a été préparé par R. BERNARD^{/10/} (emploi du chlorate de potassium comme oxydant). Lorsque ce métaantimoniate, qui contient une proportion non négligeable de pyroantimoniate, est excité par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, le spectre d'émission présente une bande bleue assez large vers $4400 \text{ \AA}$ et une bande secondaire vers $6400 \text{ \AA}$ qui apparaît surtout à la température de l'air liquide (fig.13).

Lorsque la longueur d'onde excitatrice est $3650 \text{ \AA}$, la bande bleue disparaît et la bande rouge augmente légèrement. Cette bande, signalée par R. BERNARD, a une intensité maximale vers -5°C ; l'émission est nulle à la température de l'air liquide (fig.14).

e. Lorsqu'on compare les spectres d'émission des méta, pyro et fluoxyantimoniate de calcium, activés au plomb, on constate :

1° que le méta et le pyroantimoniate ont, dans les conditions précisées ci-dessus, une émission dans le bleu, caractéristique des centres activateurs Pb^{2+} .

2° que dans ces trois produits se retrouve une bande orangée dont les maximums varient avec la composition. Ainsi, les spectres de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ présentent les mêmes maximums à $5800 \text{ \AA}$, $6300 \text{ \AA}$ et $6800 \text{ \AA}$, lorsqu'ils sont excités par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, alors que dans celui de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ n'apparaît que le maximum situé vers $\lambda = 6300 \text{ \AA}$.

Fig. 13

Spectre d'émission du métaantimoniate de calcium
activé au plomb

λ excitatrice : $2537 \text{ \AA}$

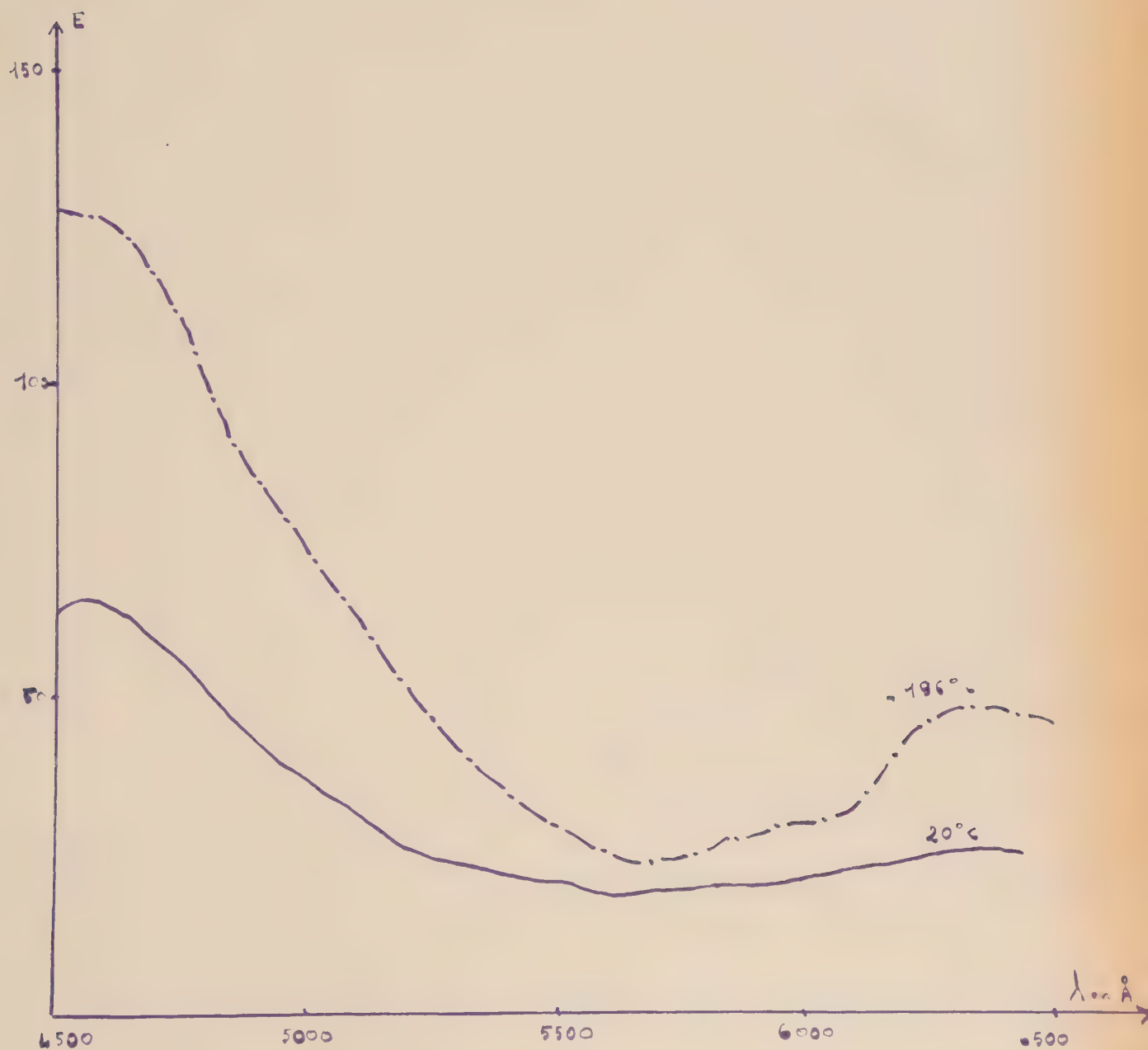
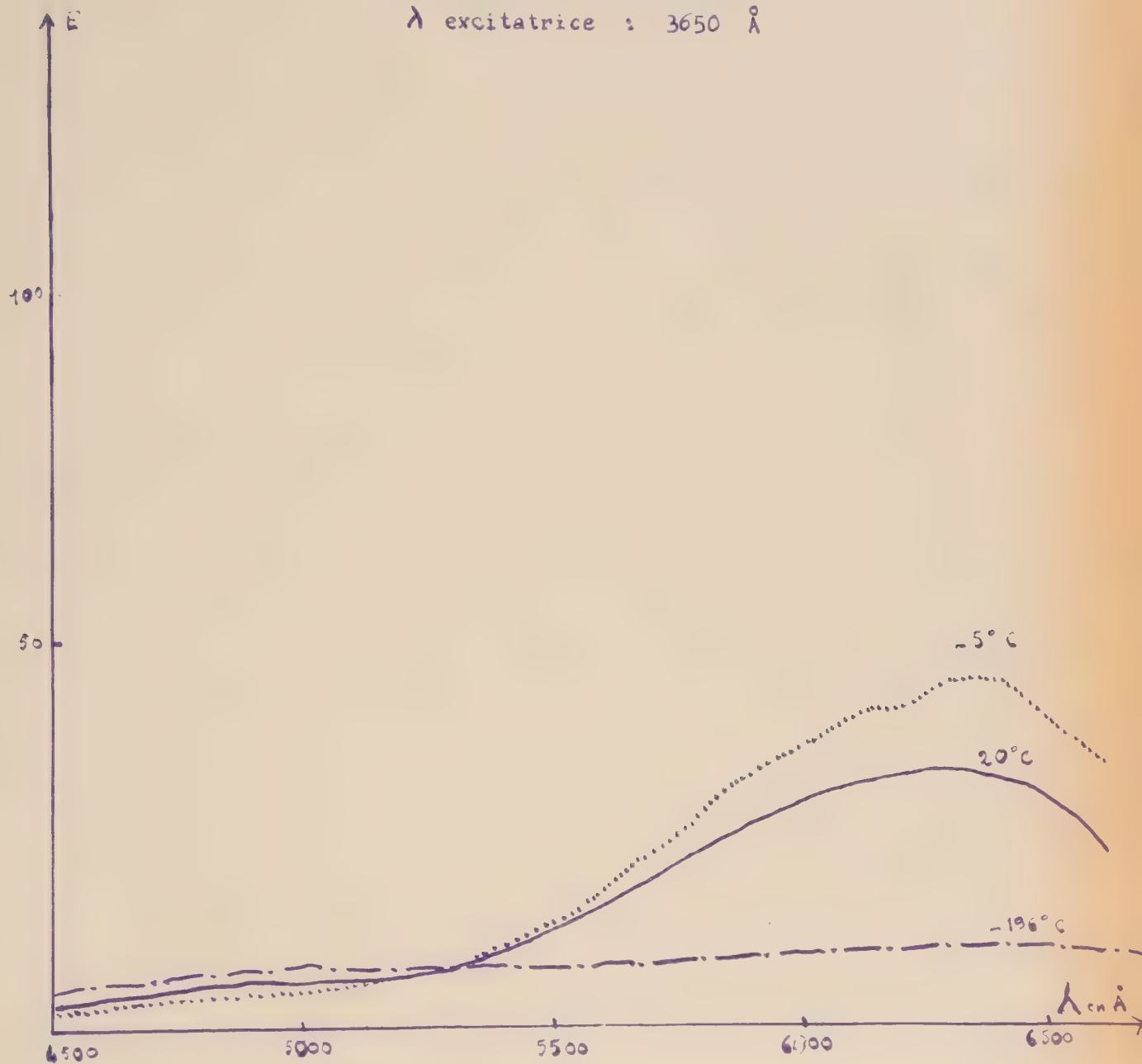


Fig. 14

Spectre d'émission du métaantimoniato
de calcium activé au plomb

λ excitatrice : 3650 Å



SPECTRES D'EXCITATION.

Le dispositif expérimental a été décrit au chapitre I. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 15. De même que dans le cas du fluoxyantimoniate pur^{/7/}, on observe deux maximums vers $\lambda = 2300 \text{ Å}$ et $\lambda = 3350 \text{ Å}$.

L'intensité relative de ces maximums ne semble pas varier d'une manière importante lorsque la teneur en plomb augmente. A partir d'une certaine concentration, de l'ordre de 2 g % de plomb, la luminescence disparaît.

SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE.

Le dispositif expérimental est le même que celui que nous avons décrit au chapitre I. Les courbes donnant, en fonction de la longueur d'onde, la différence relative entre le facteur de réflexion diffuse de la magnésie et celui du produit étudié, sont représentées sur la figure 16.

La courbe 1 se rapporte au fluoxyantimoniate non activé, les courbes 2 et 3 au même produit activé par 0,05 et 0,5 g % de plomb.

On voit que le plomb introduit une faible absorption supplémentaire dans les limites de précision de l'enregistrement (environ 10 %).

Fig. 15

Spectres d'excitation du
fluoxyantimoniate de calcium
non activé et activé au plomb

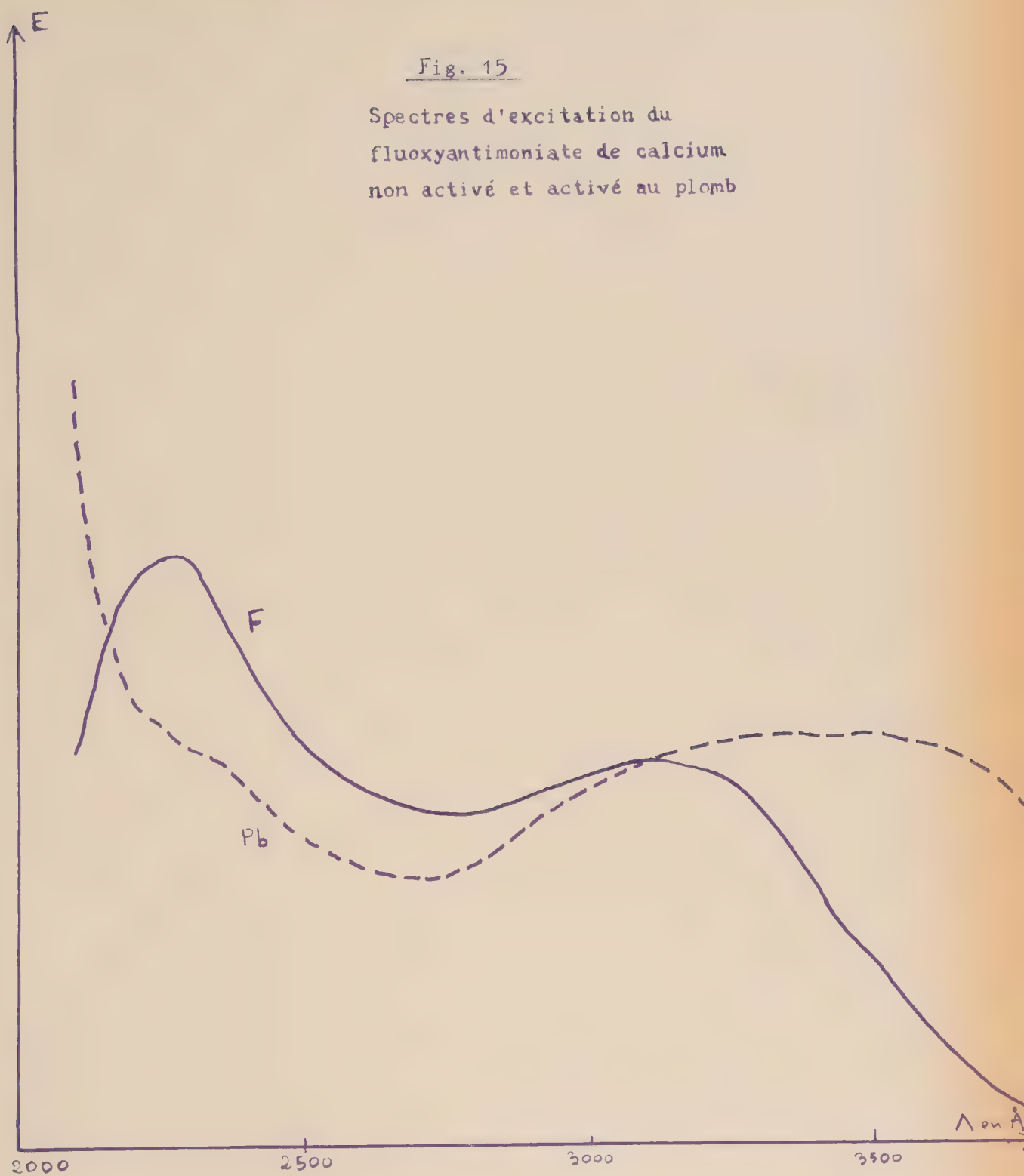
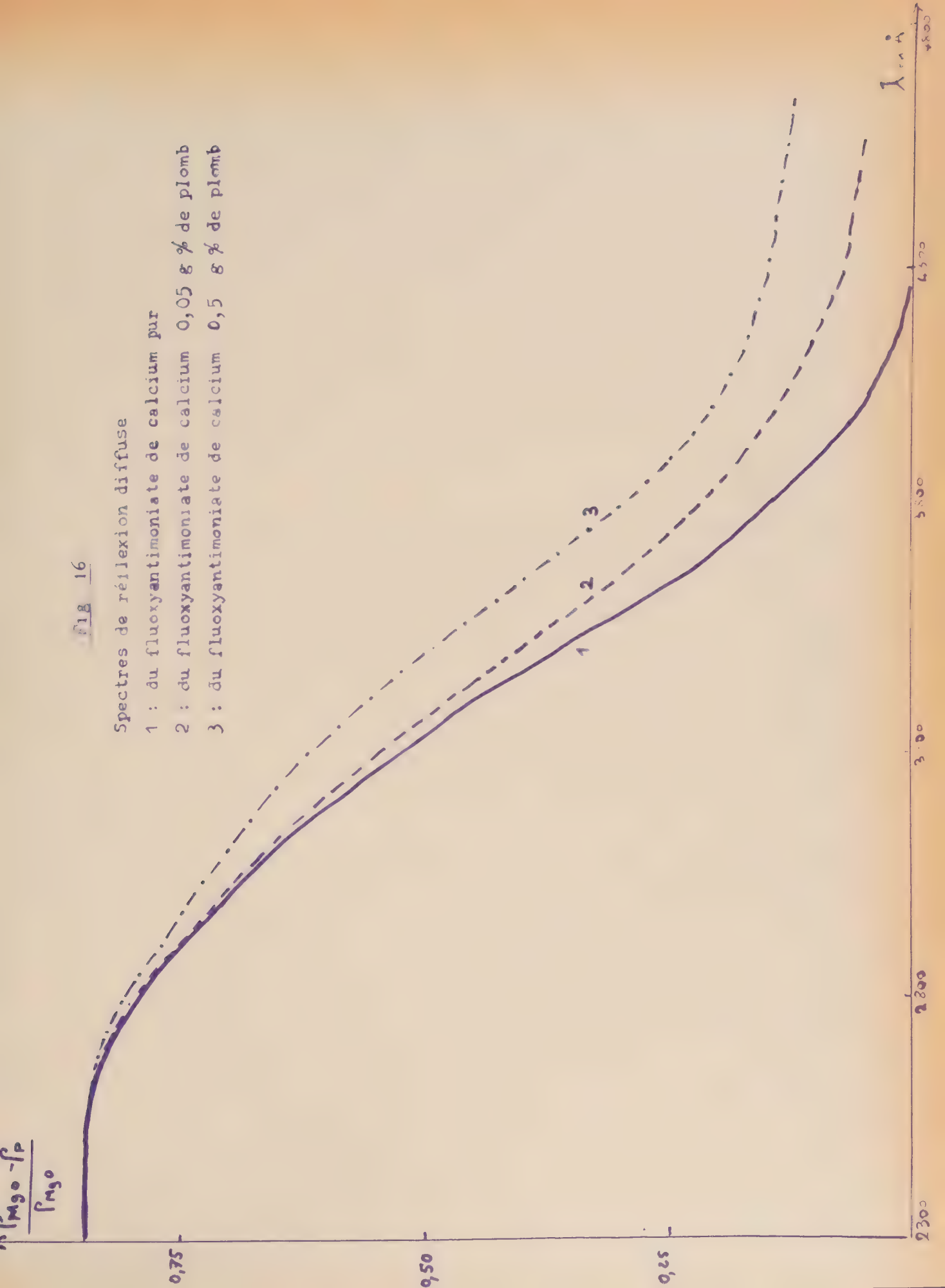


Fig 16

Spectres de réflexion diffuse

- 1 : du fluoxyantimoniate de calcium pur
- 2 : du fluoxyantimoniate de calcium 0,05 g % de plomb
- 3 : du fluoxyantimoniate de calcium 0,5 g % de plomb



THERMOLUMINESCENCE.

Avec le dispositif expérimental décrit ci-dessus, nous avons étudié la thermoluminescence de divers échantillons de fluoxyantimoniate activés au plomb. L'allure des courbes varie notablement avec le mode de préparation qui peut introduire, outre l'activateur plomb, des quantités plus ou moins grandes de divers phases : méta, pyroantimoniate ou fluorure de calcium.

a. Fluoxyantimoniate de calcium activé au plomb contenant du méta et du pyroantimoniate, préparé selon la méthode de Butler par J.ORIOL.

Les courbes de thermoluminescence obtenues par J.ORIOL^{/6/} sont analogues, que le fluoxyantimoniate soit activé au plomb ou non, mais le plomb provoque une exaltation considérable de l'intensité du pic le plus profond à +250°C.(fig.7)

b. Fluoxyantimoniate de calcium activé au plomb contenant du méta et du pyroantimoniate, préparé par nous-mêmes, selon la méthode précédente.

Nous avons essayé de reproduire la courbe précédente en préparant 4 échantillons à 0,1 g % Pb, dans des conditions identiques à celles décrites par J.ORIOL.

La courbe obtenue est la même pour les 4 échantillons (fig.17a). On ne constate aucune exaltation du pic le plus profond de thermoluminescence.

Cette différence notable dans les courbes de thermolu-

Fig. 17

Courbe de thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium activé à 0,1 g % de plomb
(méthode de Butler)

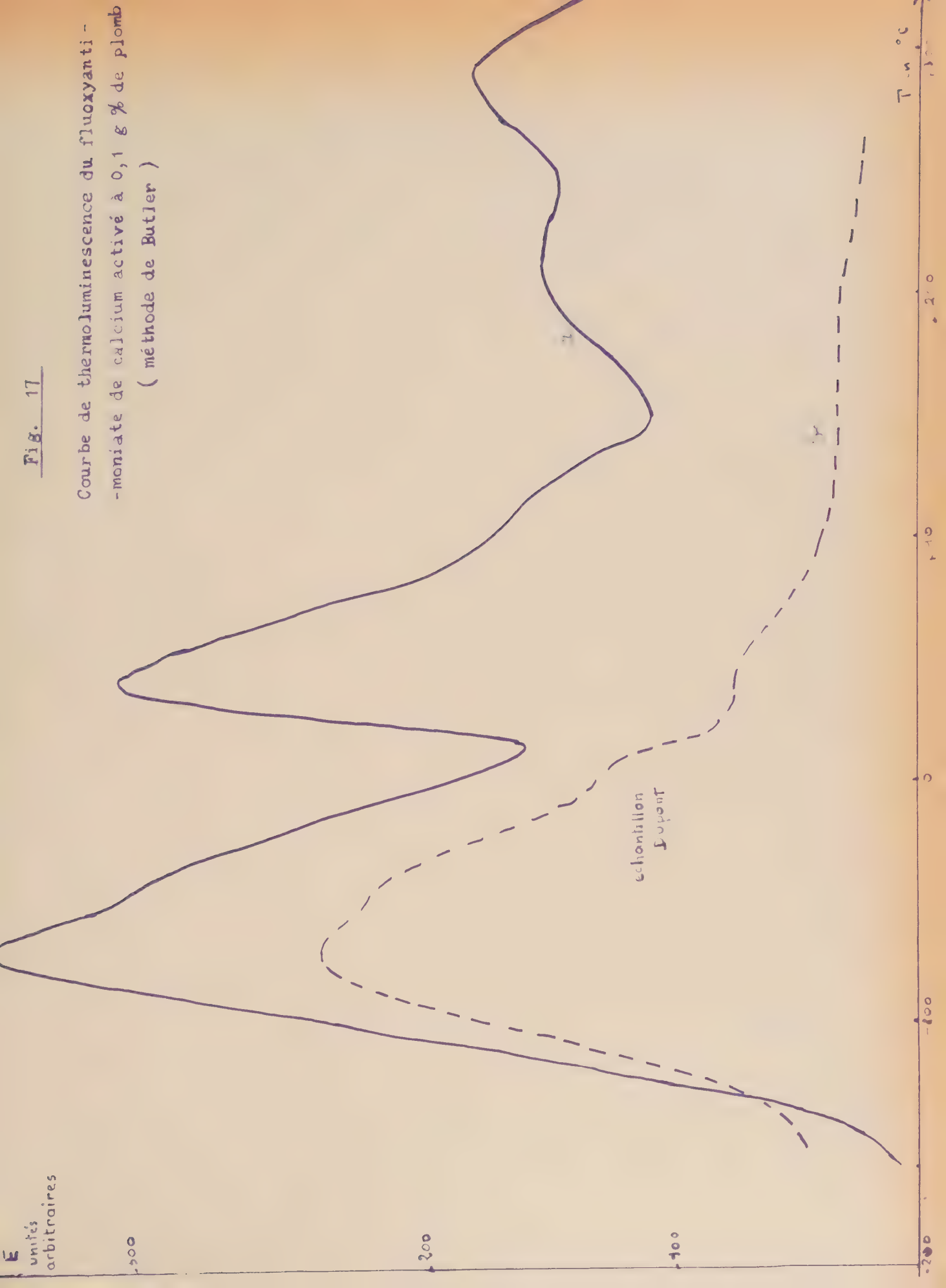
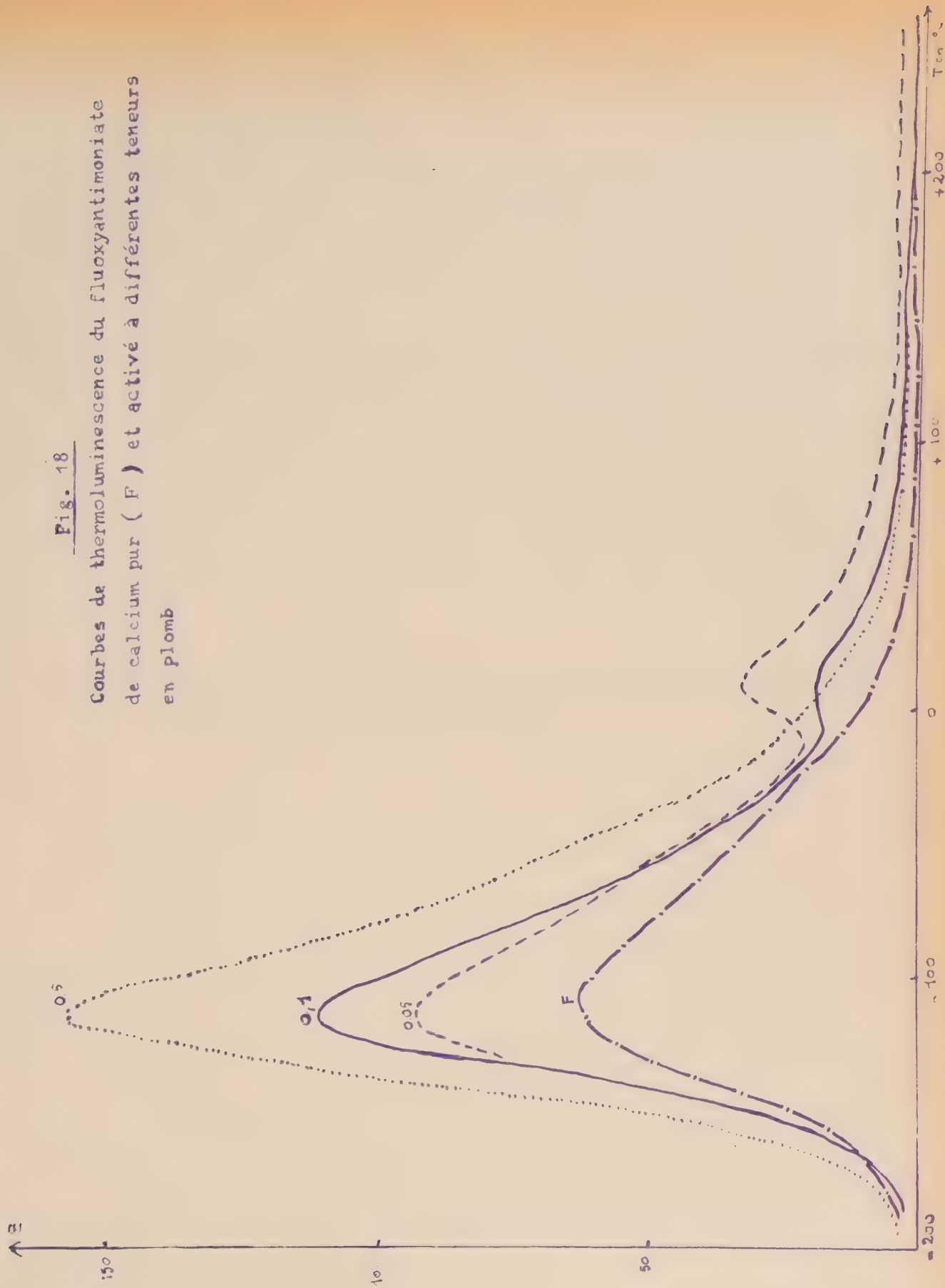


Fig. 18

Courbes de thermoluminescence du fluoxyantimoniate
de calcium pur (F) et activé à différentes teneurs
en plomb



minescence obtenues par J.ORIOL et par nous-mêmes, reste pour l'instant inexpliquée, car les substances préparées dans les deux cas semblent, d'après les diagrammes de rayons X, avoir la même composition.

c. Fluoxyantimoniate de calcium, contenant du fluorure de calcium, préparé selon la méthode de P.DUPONT^{/3/}.

La courbe est représentée sur la figure 17 b. Nous n'observons plus que le maximum principal vers -105°C , avec la vitesse de chauffe $\beta = 0,42\%$. Aux autres vitesses de chauffe, les autres pics apparaissent avec des intensités variables^{/4/}.

d. Fluoxyantimoniate de calcium activé au plomb, préparé selon la méthode de C.LINARES.

Les courbes obtenues ont été représentées sur la figure 18. Si on les compare à celle du produit non activé, on constate que la présence du plomb semble augmenter essentiellement la population des pièges correspondant au premier pic de Gauss ($t = -113^{\circ}\text{C}$). Le troisième pic apparaît très nettement vers $+5^{\circ}\text{C}$ lorsque la teneur en plomb varie entre 0,01 et 0,1 g %. L'intensité de ce pic est maximale pour la teneur 0,05 g %.

Par la méthode de mesure à vitesse de chauffe variable, nous obtenons une profondeur de piège de l'ordre de 0,14 ev pour le premier pic de Gauss et de 0,20 ev pour le troisième pic.

En résumé, l'activation du fluoxyantimoniate par 0,05 g % Pb semble essentiellement augmenter la population des pièges

de profondeur voisine de 0,14 ev et de 0,2 ev. L'exaltation de l'émission due aux pièges profonds constatée par J.ORIOL n'a pas été retrouvée.

e. Observations relatives au méta et au pyroantimoniate de calcium activés au plomb.

Nous avons étudié, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, les courbes de thermoluminescence de ces deux composés.

Pour un échantillon de métaantimoniate activé au plomb préparé par R.BERNARD^{/9/} et contenant une petite quantité de pyroantimoniate, nous avons observé, en accord avec cet auteur, la présence d'un maximum très intense vers $+5^{\circ}\text{C}$, et, de plus, un maximum secondaire vers $+70^{\circ}\text{C}$ (fig.19).

Pour le pyroantimoniate activé au plomb, S.VERGIER^{/10/} signale 3 maximums à -150°C , -105°C et -40°C .

Avec les échantillons que nous avons préparés en oxydant l'oxyde d'antimoine par le chlorate de potassium, et dont nous avons étudié au début de ce chapitre les spectres d'émission, nous avons trouvé un pic intense vers $t=-85^{\circ}\text{C}$ et deux pics secondaires à -130°C et $+120^{\circ}\text{C}$. La décomposition en pics gaussiens fait apparaître, en outre, un maximum peu intense vers -20°C (figure 20).

Nos dispositifs expérimentaux étant très différents de ceux utilisés par S.VERGIER, on peut admettre que les maximums que nous obtenons à -130°C , -85°C , -20°C correspondent respectivement à ceux que cet auteur place à -150°C , -105°C et -40°C .

Fig. 19

Courbe de thermoluminescence du
métaantimoniate de calcium activé au plomb

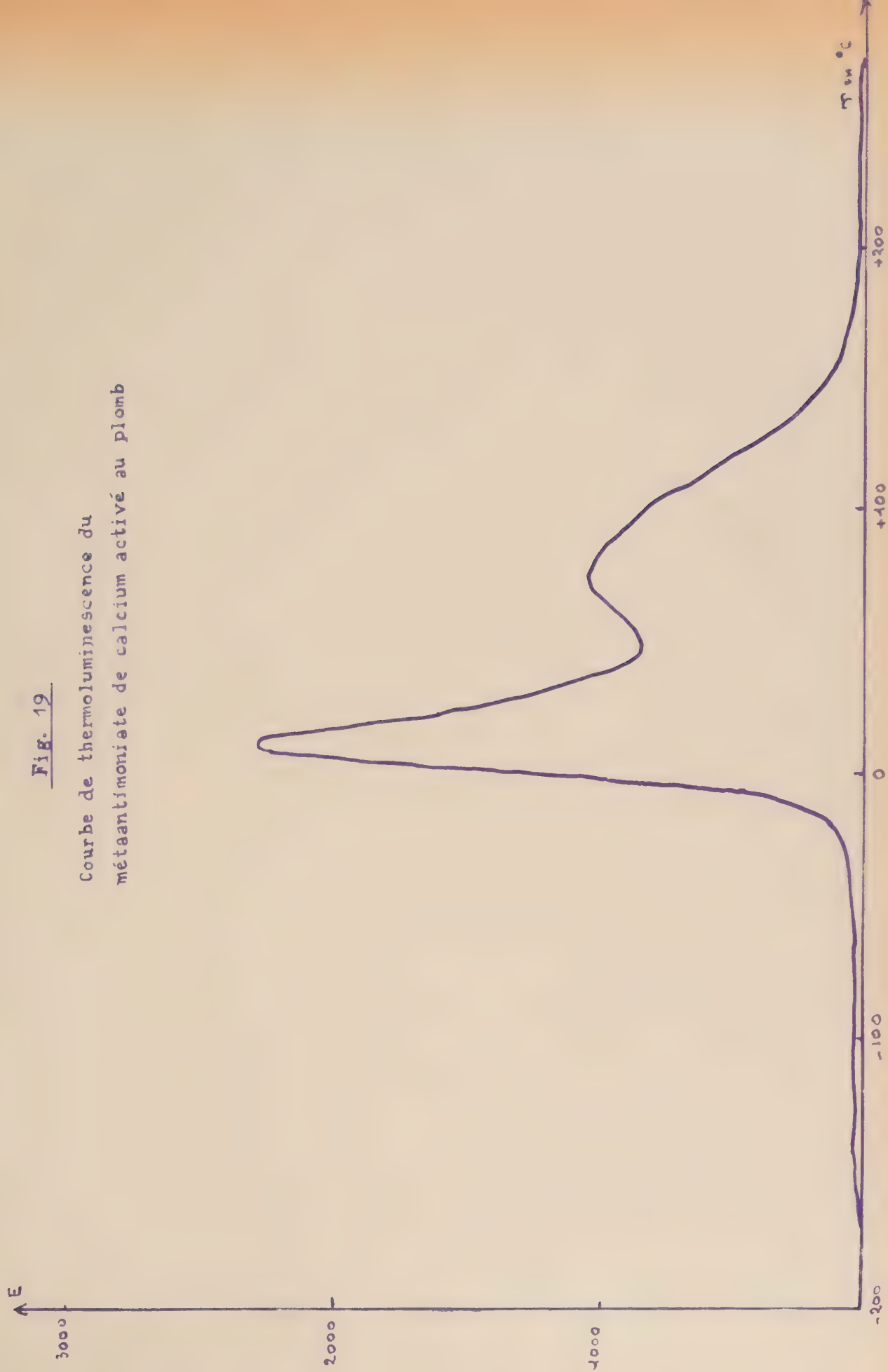


Fig. 20

Courbe de thermoluminescence du

pyroantimoniate de calcium à 0,1 g % de plomb - $\beta = 0.49 \%$

(méthode Linarès)



Les différences d'intensité relative que nous observons en comparant les deux séries de résultats, ainsi que l'apparition d'un pic à haute température, seraient liées à la méthode de préparation. S'il est peu probable que les ions Cl^- et K^+ , qui n'interviennent pas dans le cas du fluoxyantimoniate, jouent un rôle dans le réseau du pyroantimoniate, il semble que cette variation soit due à la différence de pureté des produits, l'échantillon de S.VERGIER n'ayant pas été contrôlé aux rayons X.

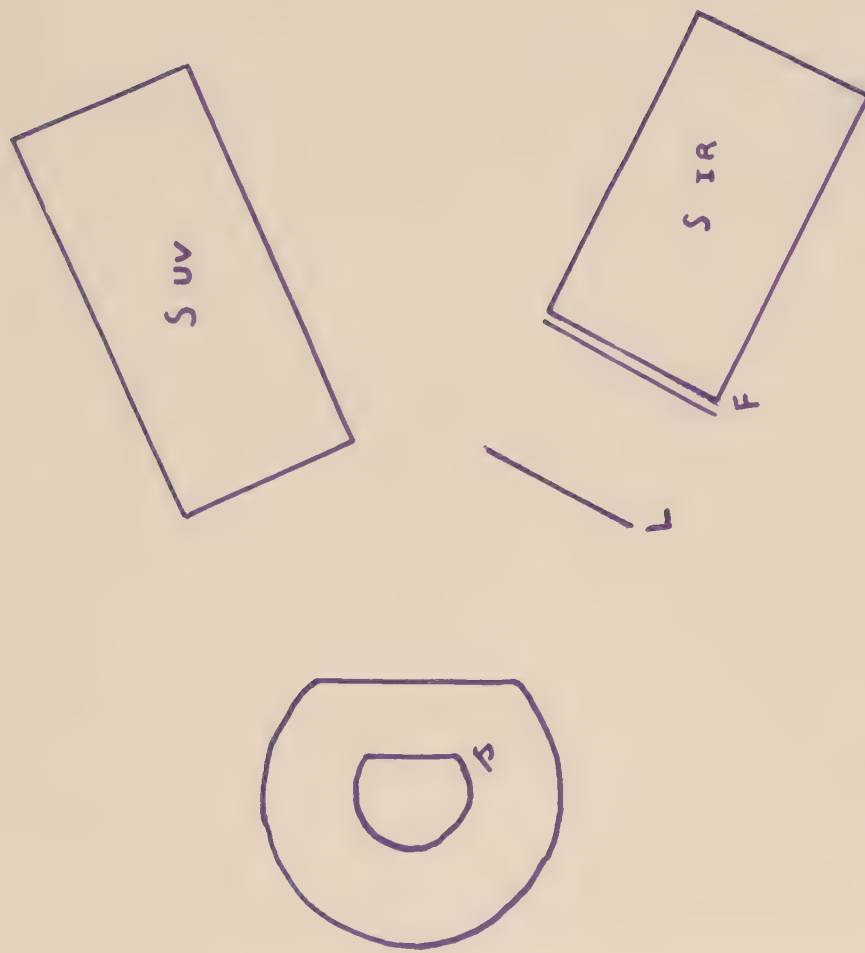
f. Interprétation des courbes de thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium.

Il semble que cette dernière étude apporte une confirmation des hypothèses qui ont été formulées à propos de la thermoluminescence du fluoxyantimoniate de calcium pur :

- Les deuxième et troisième pics de Gauss vers -60°C et -10°C , sur la courbe du phosphor non activé (fig.6), doivent probablement être identifiés aux pics les plus intenses des courbes de thermoluminescence du pyro ($t=-85^\circ\text{C}$) et du métaantimoniate de calcium ($t=+5^\circ\text{C}$), respectivement. Le déplacement observé serait dû à l'imprécision de la détermination de la position des pics de Gauss : en effet, dans le cas du fluoxyantimoniate activé au plomb (fig.18), le troisième maximum qui se détache très nettement se trouve bien à $+5^\circ\text{C}$. Il correspondrait alors à une activation par le plomb des petites quantités de métaantimoniate présentes dans l'échantillon.

- Les pics profonds observés au-dessus de la température ambiante dans les échantillons de J.ORIOL, ne sont provoqués

Fig. 21



Dispositif de stimulation infra-rouge

directement ni par le méta, ni par le pyroantimoniate. L'ensemble de ces deux phases pourrait cependant être responsable de ces pics qui disparaissent en même temps qu'elles dans l'échantillon de P.DUPONT, comme dans les nôtres.

ESSAIS DE STIMULATION INFRA-ROUGE.

Dans les phosphors préparés par J.ORIOL, l'existence d'un certain nombre de pièges très profonds susceptibles de se vider par thermoluminescence, nous a conduit à penser que ces pièges pourraient peut-être également être vidés par stimulation infra-rouge.

a. Dispositif expérimental (fig.21).

La source excitatrice de la phosphorescence S_{uv} est une lampe spiralée à vapeur de mercure basse pression, donnant essentiellement la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

La source stimulatrice S_{ir} est une lampe de 100 watts à filament rectiligne, devant laquelle on place un filtre F,

Nous avons interposé successivement les filtres :

IG Farben 39-12 (qui ne transmet que le proche infra-rouge).

Wratten 88 A (qui transmet à la fois le proche I.R. et le rouge)

Corning 2540 (bande de transmission dans le rouge et le jaune)

Un objectif photographique à courte distance focale L projette au centre du phosphor l'image du filament de la source infra-rouge.

La substance est placée sur le support e du vase de Dewar représenté sur la figure 1.

b. Mode opératoire.

La phosphorescence de l'échantillon est excitée pendant 10 minutes par la source S_{uv} .

Lorsqu'on coupe S_{uv} , l'émission lumineuse décroît lentement. Au cours de ce déclin, on irradie par la source infra-rouge S_{ir} .

Si l'image du filament de la lampe S_{ir} apparaît alors très brillante au centre de la pastille s, on en conclut que la substance est stimulable : le rayonnement a, en effet, stimulé l'émission de phosphorescence en vidant brutalement tous les pièges encore pleins.

Cet essai nous a montré que le fluoxyantimoniate de calcium activé au plomb préparé par J. ORIOL n'est pas stimulable par les radiations du spectre visible ou du proche infra-rouge.

Ainsi, les pièges profonds, qui sont vidés par activation thermique, ne peuvent l'être par stimulation optique.

PROPRIETES OPTIQUES DU PYROANTIMONATE DE CALCIUM $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

EMISSION

Pyroantimoniate non activé : rien

Pyroantimoniate activé au plomb :

a. sous $3650\text{\AA}$: rien.

b. sous $2537\text{\AA}$:

bande bleue vers 4300 très intense à l'air liquide
nulle à température ambiante; entre $0,01\%$ et $0,5\%$
l'intensité de cette bande décroît lorsque la concentra-
tion croît.

bande orange de 5800 à $6700\text{\AA}$, environ deux fois plus
intense à -196°C qu'à $+20^\circ\text{C}$; entre $0,01\%$ et $0,5\%$
l'intensité de cette bande croît avec la concentration.

ABSORPTION

Totale au-dessous de $2300\text{\AA}$, elle diminue très lentement, beau-
coup plus que pour la fluoroméite.

EXCITATION

Pyroantimoniate non activé : rien.

Pyroantimoniate activé au plomb : bande principale vers $2400\text{\AA}$
bande secondaire très faible vers $3000\text{\AA}$.

THERMOLUMINESCENCE

Pyroantimoniate non activé : rien.

Pyroantimoniate activé au plomb :

premier pic d'intensité 100 , orange, vers -130°C
deuxième pic très intense, bleu, vers -90°C
troisième pic d'intensité 20 , orange, vers $+120^\circ\text{C}$

PROPRIETES OPTIQUES DU METAANTIMONATE DE CALCIUM CaSb_2O_6

EMISSION

Métaantimoniate non activé : ~~rien~~ faible bande rouge

Métaantimoniate activé au plomb :

a. sous 3650 Å : on observe alors une bande rouge faible mais au lieu d'être maximum à -196°C , elle l'est vers 0°C .

b. sous 2537 Å :
bande bleue vers 4400 Å, très intense.
bande orange vers 6300 Å faible

ABSORPTION

Totale, au-dessous de 2300 Å elle diminue assez lentement.
Le plomb élargit la bande du côté des grandes longueurs d'onde

EXCITATION

Métaantimoniate non activé : une bande vers 2300 Å

Métaantimoniate activé au plomb : une bande vers 2300 Å, intense.
une bande plus faible vers 2800 Å.

THERMOLUMINESCENCE

Métaantimoniate non activé : rien

Métaantimoniate activé au plomb :

un pic très intense vers $+5^\circ\text{C}$, bleu

un pic moitié moins intense vers $+80^\circ\text{C}$ (non cité par R. BERNARD)

Cette étude a été faite sur un échantillon préparé par R. BERNARD, activé au plomb.

PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXYANTIMONATE DE CALCIUM $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$

EMISSION

Fluoxyantimoniate non activé :

sous 3650 Å : 2 bandes oranges vers 5800 et 6300 Å^o
sous 2537 Å : 3 bandes oranges vers 5800, 6300 et 6700 Å^o

Fluoxyantimoniate activé au plomb :

sous 3650 Å : l'intensité des deux bandes augmente.
sous 2537 Å : l'intensité des trois bandes augmente.

ABSORPTION

Totale. Au-dessous de 2300 Å^o, elle diminue assez rapidement.
Le plomb élargit très légèrement la bande du côté des grandes longueurs d'onde.

EXCITATION

Fluoxyantimoniate non activé :

une bande principale à 2300 Å^o
une bande un peu plus faible à 3200 Å^o

Fluoxyantimoniate activé au plomb^o :

même bande principale à 2300 Å^o
la bande à 3200 semble s'être déplacée jusque vers 3500 Å^o

THERMOLUMINESCENCE

Fluoxyantimoniate non activé :

un pic vers -120°C

Fluoxyantimoniate activé au plomb :

l'intensité de ce pic augmente.

CONCLUSION.

L'étude comparée des propriétés optiques des trois composés pyro, méta et fluoxyantimoniate de calcium (tableaux 2, 3 et 4), permet de formuler certaines hypothèses sur les mécanismes électroniques responsables de la luminescence de ces produits.

1. L'analogie que présentent les spectres d'émission semble indiquer que la nature des centres luminogènes est la même dans les trois cas^{/28/}. Il pourrait s'agir d'ions Sb^{3+} remplaçant localement des ions Sb^{5+} et qui seraient en outre associés à une lacune d'oxygène, mais il paraît plus vraisemblable d'admettre que ce sont des ions Sb^{5+} entourés de six atomes d'oxygène qui constituent les centres émetteurs^{/29/}. Dans cette hypothèse, la luminescence des trois antimoniates de calcium serait attribuée aux anions.

2. Pyroantimoniate de calcium.

L'émission étant extrêmement faible en l'absence de plomb, il semble que cet élément joue le rôle de sensibilisateur de la luminescence propre du pyroantimoniate. La présence de plomb dans le réseau accroît notablement le facteur d'absorption dans l'ultra-violet. Aussi, peut-on supposer que l'absorption a lieu pour une large part à l'intérieur des centres plomb. Comme, de plus, l'émission bleue-violette due au plomb ne se manifeste qu'à basse température, on est conduit à penser qu'à la température ordinaire se produit un transfert

d'activation presque total des centres Pb aux anions émetteurs.

La diminution de l'intensité de la bande bleue-violette du plomb et l'accroissement de celle de la bande orange lorsqu'on augmente la concentration de cet élément s'expliquent aisément, si, seuls certains groupements Sb^{5+} -oxygène constituent des centres luminogènes. Dans ces conditions, en effet, la probabilité d'un transfert d'énergie de l'ion Pb^{2+} primitivement excité au centre émetteur croît en même temps que la concentration en plomb, puisque l'énergie peut être transmise d'un ion Pb^{2+} à un autre avant d'atteindre ce dernier centre.

Il est difficile de préciser exactement ce mécanisme de transfert d'énergie (résonance, exciton, paire électron-trou), car aucune mesure de photoconductibilité n'a été effectuée. L'existence d'électrons "piégés", qui se manifeste en thermoluminescence, n'implique pas nécessairement que ces électrons se déplacent sur de grandes distances à l'intérieur du cristal, les pièges pouvant être liés géométriquement aux centres Pb. C'est, en particulier, très probablement le cas pour celui dont la profondeur est 0,16 ev.

3. Métaantimoniate de calcium.

Ce produit présente une fluorescence rouge sans activateur, toutefois l'intensité de l'émission est assez faible, et elle n'augmente pas notablement lorsqu'on active le métaantimoniate par le plomb. Il est donc probable, dans ce cas, que l'excitation a lieu dans le réseau et, comme le produit

pur est très peu photoconducteur, que le transfert d'énergie aux centres luminogènes s'effectue par excitons.

En présence de plomb, au contraire, la photoconductibilité du métaantimoniate de calcium est relativement importante, mais l'étude optique semble montrer qu'il n'existe pas d'interaction entre les centres Pb^{2+} et les centres responsables de l'émission rouge. Par excitation soit dans le réseau, soit dans les centres Pb^{2+} eux-mêmes (bande $\lambda = 2800 \text{ \AA}$), ces derniers sont ionisés, ce qui est en accord avec la phosphorescence bleue-violette présentée par ce produit, et comme, par ailleurs, l'émission de thermoluminescence est uniquement celle du plomb (tout au moins à la température du pic le plus intense), on peut penser que, comme dans le cas du pyroantimoniate, les pièges sont situés au voisinage des centres plomb.

4. Fluoxyantimoniate de calcium.

Le spectre d'émission comprend deux bandes de longueurs d'onde très différentes. Celle de plus grande longueur d'onde ($\lambda = 3350 \text{ \AA}$) n'existe pas dans les deux cas précédents. On peut supposer qu'elle correspond à l'absorption propre des centres luminogènes dont la nature semble ici modifiée par la présence de fluor. L'excitation par la raie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ se produirait en revanche dans le réseau du fluoxyantimoniate, et cette différence de mécanisme explique peut-être pourquoi, dans ce dernier cas, le spectre d'émission s'étend du côté des grandes longueurs d'onde. Quant au transfert d'excitation aux centres émetteurs, il peut se produire par transport de

charges, puisque, contrairement au métaantimoniato, la fluoro-méite est photoconductrice en l'absence de plomb. On ne saurait exclure néanmoins un transfert par exciton, car il n'est pas certain que la photoconductibilité de cette substance soit liée à sa luminescence.

L'introduction de plomb dans le fluoxyantimoniato de calcium étend le domaine d'excitation du côté des grandes longueurs d'onde, mais l'on n'observe pas d'émission spécifique de cet élément, probablement en raison d'un transfert d'activation aux centres luminogènes.

La thermoluminescence que présente le produit non activé constitue un argument en faveur d'un passage, dans la bande de photoconductibilité, des électrons excités par absorption des radiations de longueur d'onde $\lambda = 2300 \text{ \AA}$. L'accroissement de l'intensité du pic de thermoluminescence que l'on constate en ajoutant du plomb s'expliquerait alors soit en admettant simplement que les centres plomb sont ionisés par le rayonnement, soit, en supposant en outre que le plomb crée de nouveaux pièges existant dans le fluoxyantimoniato non activé et dans les deux autres antimoniatos étudiés.

CHAPITRE IV

PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXY- ANTIMONATE DE CALCIUM ACTIVE AU SAMARIUM.

PREPARATION.

Nous avons utilisé la méthode de C.LINARES^{/7/}.

On réalise par agitation mécanique un mélange homogène de CaCO_3 , CaF_2 et Sb_2O_3 en proportions stoechiométriques.

Le samarium est introduit sous forme de nitrate de samarium, que l'on obtient par dissolution en milieu nitrique légèrement acide de l'oxyde Sm_2O_3 .

La pâte homogène ainsi obtenue est séchée pendant 15 h à 100°C , puis broyée au mortier d'agate. Elle est enfin calcinée une heure à 500°C et une heure à 1000°C .

Nous avons préparé des échantillons de fluoxyantimoniate dont les teneurs en samarium s'échelonnent depuis 0,00085 g % jusqu'à 10,2 g %.

Il y a lieu de remarquer que la teneur en activateur des échantillons calcinés est différente de celle qui a été déterminée avant cuisson. Les résultats des dosages, réalisés au laboratoire par C.AIT YAHIA^{/14/} à l'aide de la spectrophotométrie de flamme sont reportés au tableau 5.

On voit que la cuisson entraîne une perte notable d'activateur, probablement par volatilisation, cette perte étant fonction du temps de cuisson.

Temps de calcination à 1000°C du fluoxy- antimoniate de Ca activé au samarium	% samarium introduit	% samarium trouvé	$\frac{\text{Sm trouvé}}{\text{Sm introduit}}$ %
65 heures	0,51	0,19	37,2
65 heures	1,7	0,64	37,6
65 heures	3,4	1,3	38,2
1 heure	0,85	0,71	83,5
1 heure	5,1	4,44	87

TABLEAU n°5

SPECTRES D'EMISSION.

a. Dispositif expérimental.

Les courbes de répartition spectrale de l'énergie du rayonnement de fluorescence sont représentées sur les figures 22, 23 et 24. Elles ont été obtenues au moyen d'un monochromateur à optique de verre, en utilisant le montage décrit au chapitre I.

Nous avons d'ailleurs contrôlé ces résultats en enregistrant les spectres sur plaque photographique.

En conservant la source excitatrice et le support de la substance décrits au chapitre I, nous avons reçu le flux émis :

- soit sur un spectrographe à réseau Réox très lumineux mais peu dispersif ($60 \text{ Å}^\circ/\text{mm}$ dans le premier ordre) ouvert à $f/1$. Les spectres ainsi obtenus sur film Kodak 103 A.E ont été mesurés au comparateur. La largeur de la fente d'entrée du spectrographe 0,3 mm ne permet pas une précision sur les mesures de longueur d'onde supérieure à 2 Å° .

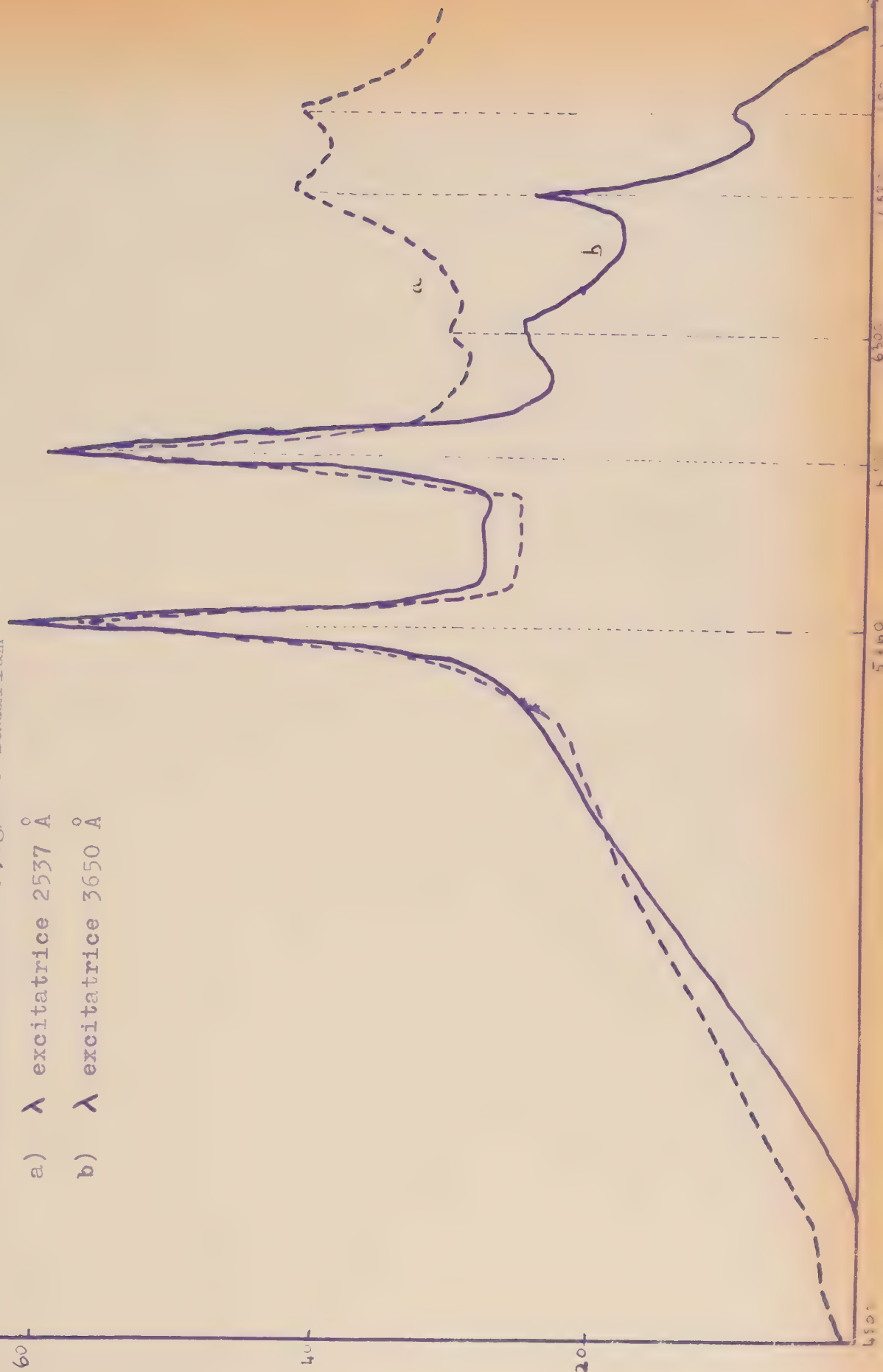
- soit sur un spectrographe Huet à deux prismes de verre plus dispersif mais moins lumineux ($D=f/8$), en posant 8 h avec une ouverture de fente de 0,7 mm. Les spectres obtenus sur plaque Lumière Super-Panchro ont été examinés au densitomètre. Si l'on sépare mieux les raies par cette méthode, la précision sur la mesure des longueurs d'onde n'est plus que de l'ordre de 5 Å° , les raies étant moins bien définies.

- soit un spectrographe Huet B II de la Société Génér-

Spectres d'émission du fluoxyantimoniate
de calcium activé à 3,4g% de samarium

a) λ excitatrice 2537 Å

b) λ excitatrice 3650 Å



rale d'Optique d'ouverture $f/4,7$ (largeur de la fente 0,1 mm) en posant 14 h. Les spectres enregistrés sur plaques Kodak II L sensibilisées à l'ammoniac ne sont pas assez lumineux pour être utilisés.

Nous avons donc déterminé les longueurs d'onde des raies du samarium dans le fluoxyantimoniate de calcium avec les spectrogrammes obtenus au moyen des deux premiers instruments. Et nous avons étudié les variations de l'intensité de ces raies avec la température et la concentration, par spectrophotométrie photoélectrique.

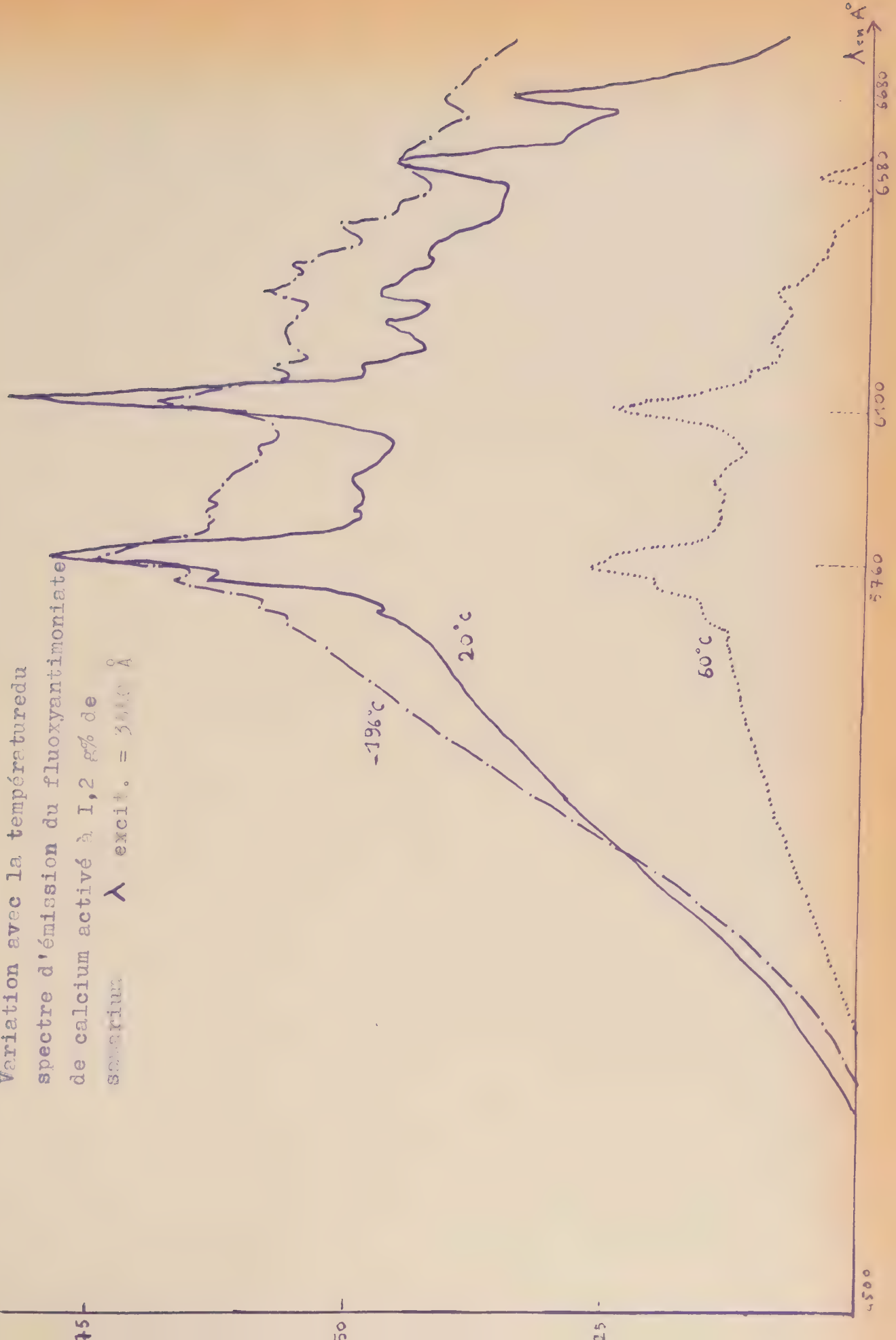
b. Etude du spectre d'émission du fluoxyantimoniate de calcium activé au samarium.

Les spectres obtenus à la température ambiante sous excitation par les deux radiations $\lambda = 2537 \text{ Å}$ et $\lambda = 3650 \text{ Å}$ sont représentés sur la figure 22. Le samarium provoque l'apparition de raies superposées au spectre continu émis par le fluoxyantimoniate. Les longueurs d'onde de ces raies qui figurent ci-dessous ont été mesurées avec une précision de l'ordre de 2 Å :

5690 Å	6132 Å
5760 Å	6345 Å
5797 Å	6400 Å
5825 Å	6525 Å
6070 Å	6580 Å
6100 Å	6680 Å
6128 Å	

Fig. 23

Variation avec la température du
spectre d'émission du fluoxyantimoniate
de calcium activé à 1,2 g% de
samarium λ excit. = 3640 Å



Si l'on compare les courbes 22 a et b qui correspondent aux deux radiations excitatrices $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ et $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ on constate que les deux spectres sont pratiquement superposables pour les longueurs d'onde inférieures à $6150 \text{ \AA}$, tandis que pour les longueurs d'onde supérieures, l'émission est beaucoup plus intense lorsque le phosphor est excité par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$. Cet effet avait déjà été observé dans le cas du fluoxyantimoniate pur ou activé au plomb.

Les spectres ont été étudiés à différentes températures :

-196°C	20°C	60°C
--------	------	------

Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 23 et peuvent se résumer ainsi :

un abaissement de la température provoque un accroissement de l'intensité du spectre continu émis par le fluoxyantimoniate de calcium, sans augmenter l'intensité des raies du samarium. L'intensité relative de ces raies se trouve ainsi fortement diminuée.

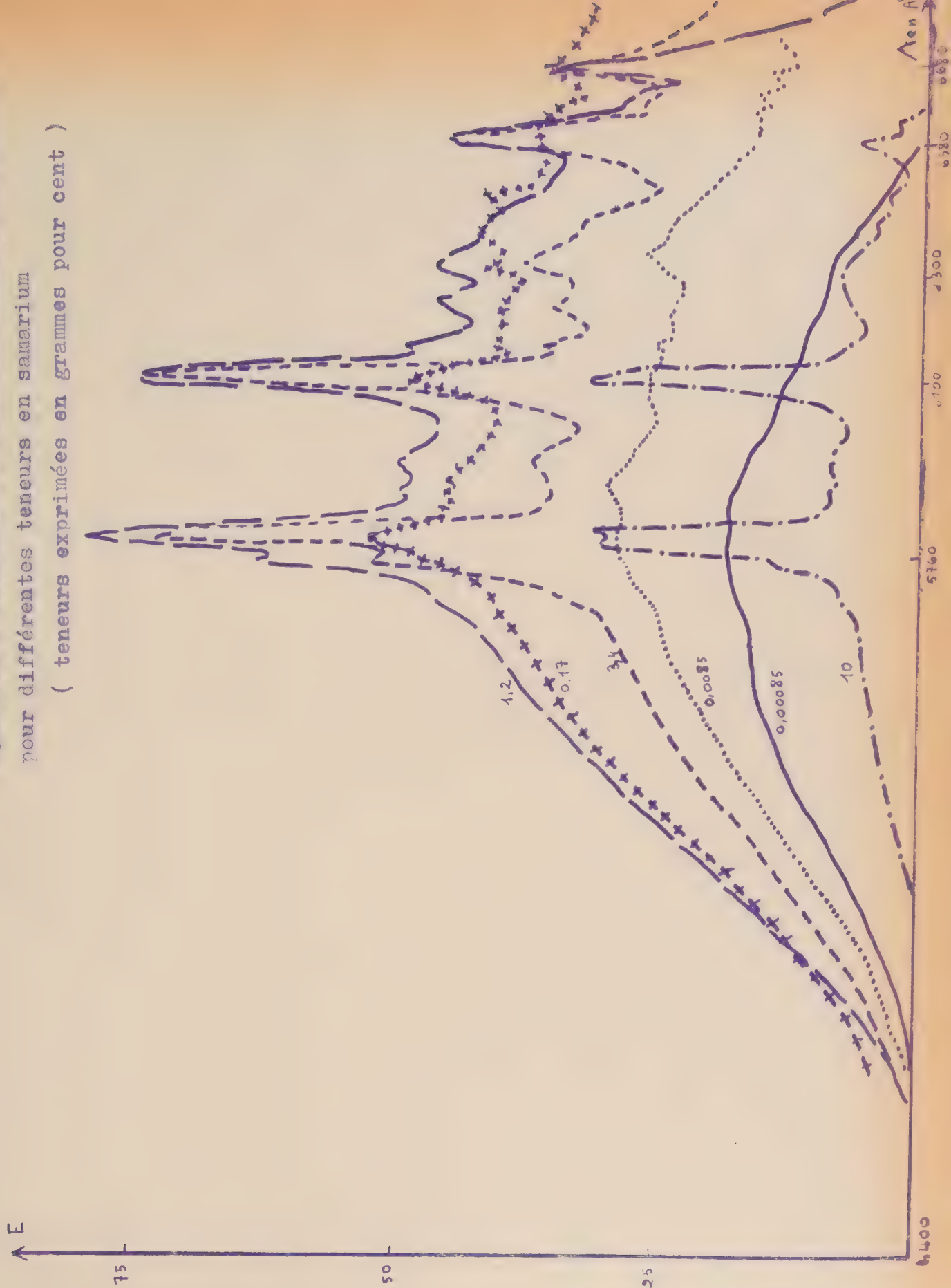
une élévation de la température au-dessus de 20°C provoque une diminution simultanée de l'intensité du fond continu et des raies. L'intensité relative de ces raies augmente cependant légèrement, au moins jusqu'à vers 80°C.

A la température ambiante, qui est la plus favorable à l'observation des raies et sous excitation par la radiation $\lambda = 3650 \text{ \AA}$, nous avons alors étudié la variation du spectre d'émission du fluoxyantimoniate de calcium lorsque sa teneur en samarium passe de 0,00085 g % à 10 g % (fig.24 et 25).

Nous constatons que la position des raies ne varie pas lorsque la concentration croît. D'autre part, l'intensité du

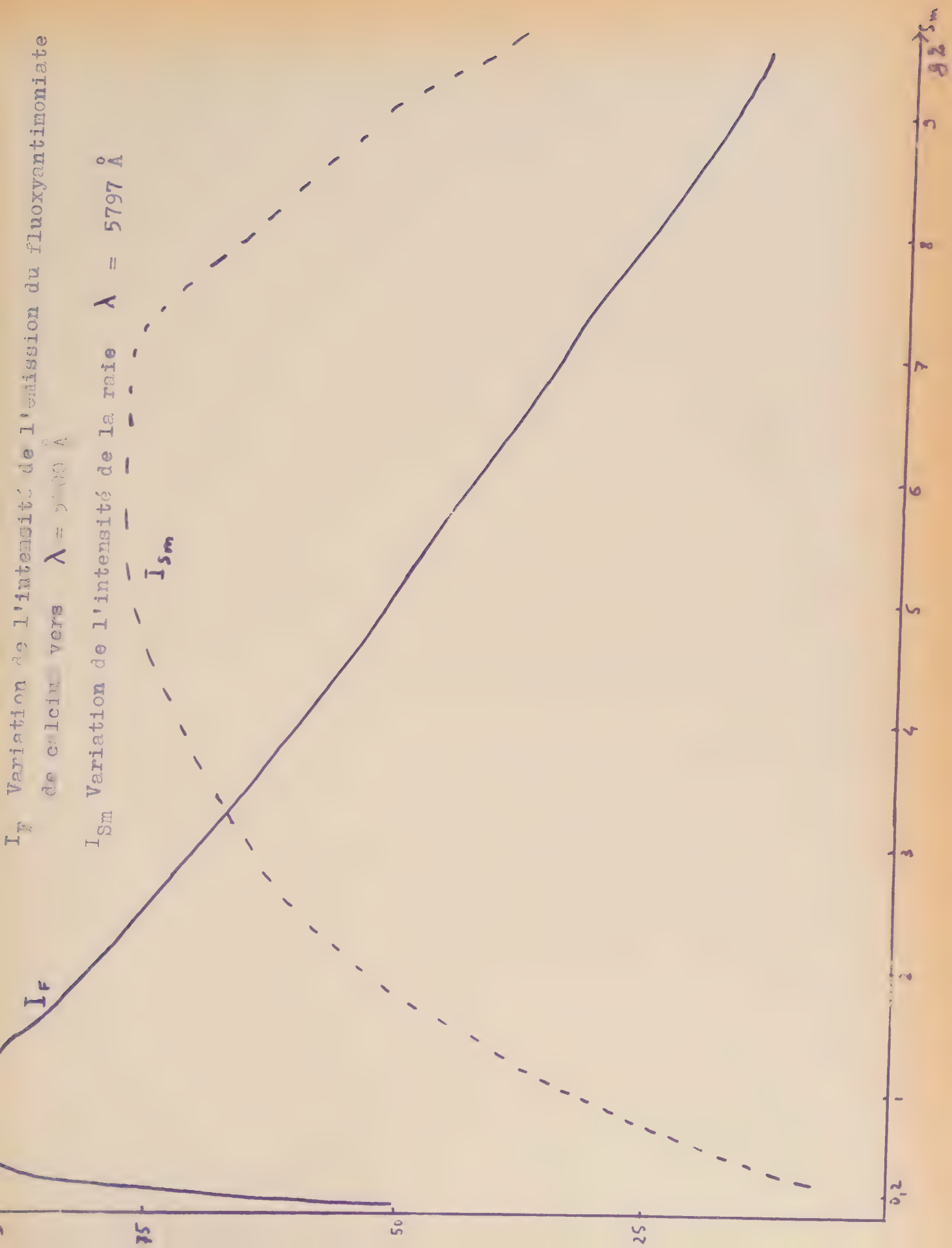
Fig. 24

Spectres d'émission du fluoxyantimoniate de calcium
pour différents teneurs en samarium
(teneurs exprimées en grammes pour cent)



I_F Variation de l'intensité de l'émission du fluoxyantimoniate
de calcium vers $\lambda = 5797 \text{ \AA}$

I_{Sm} Variation de l'intensité de la raie $\lambda = 5797 \text{ \AA}$



fond continu passe par un large maximum entre les teneurs 0,2 g % et 2 g %, tandis que l'intensité des deux raies principales $\lambda = 5797 \text{ \AA}$ et $\lambda = 6100 \text{ \AA}$ n'atteint son maximum que vers la teneur de 3 g % et reste pratiquement constante jusqu'à vers 6,8 g % avant de décroître. Cependant, l'intensité relative de ces raies augmente constamment dans toute la gamme de concentrations choisie.

En résumé, dans cette étude des spectres d'émission du fluoxyantimoniate de calcium activé au samarium, les 4 raies principales vers $\lambda = 5797, 6100, 6500$ et $6680 \text{ \AA}$, dont nous avons pu suivre les variations au galvanomètre, se comportent de la même manière.

Leur intensité relative croît avec la température entre -196°C et $+80^\circ\text{C}$ et avec la concentration entre 0,00085 g % et 10,2 g %.

Leur intensité en valeur absolue est maximale vers la température ambiante entre 4 g % et 7 g %.

L'intensité en valeur absolue du spectre continu décroît lorsque la température augmente et passe par un maximum autour de la concentration 1,5 g %.

Quant à la position de ces raies il n'a pas été observé de déplacement sensible, ni en fonction de la température, ni en fonction de la teneur en samarium. On observe seulement aux fortes concentrations en activateur une meilleure résolution des raies. Contrairement à ce qui se produit dans d'autres réseaux, comme $\text{BaTiO}_3^{/23/}$, l'ion Sm^{3+} semble donc n'occuper qu'une seule catégorie de site dans le fluoxyantimoniate de calcium.

SPECTRES D'EXCITATION.

Les courbes obtenues avec le dispositif décrit au chapitre I sont représentées figure 26. Les spectres d'excitation des échantillons activés au samarium présentent comme ceux du fluoxyantimoniate pur, deux maximums vers $\lambda = 2350$ et $3390 \text{ \AA}$.

L'allure du spectre reste la même quelle que soit la teneur en samarium.

SPECTRES D'ABSORPTION.

Nous avons utilisé pour les obtenir le spectrophotomètre Lerès dont nous avons parlé précédemment.

Les courbes donnant en valeur relative le flux d'énergie absorbé par les produits étudiés sont représentées sur la figure 27.

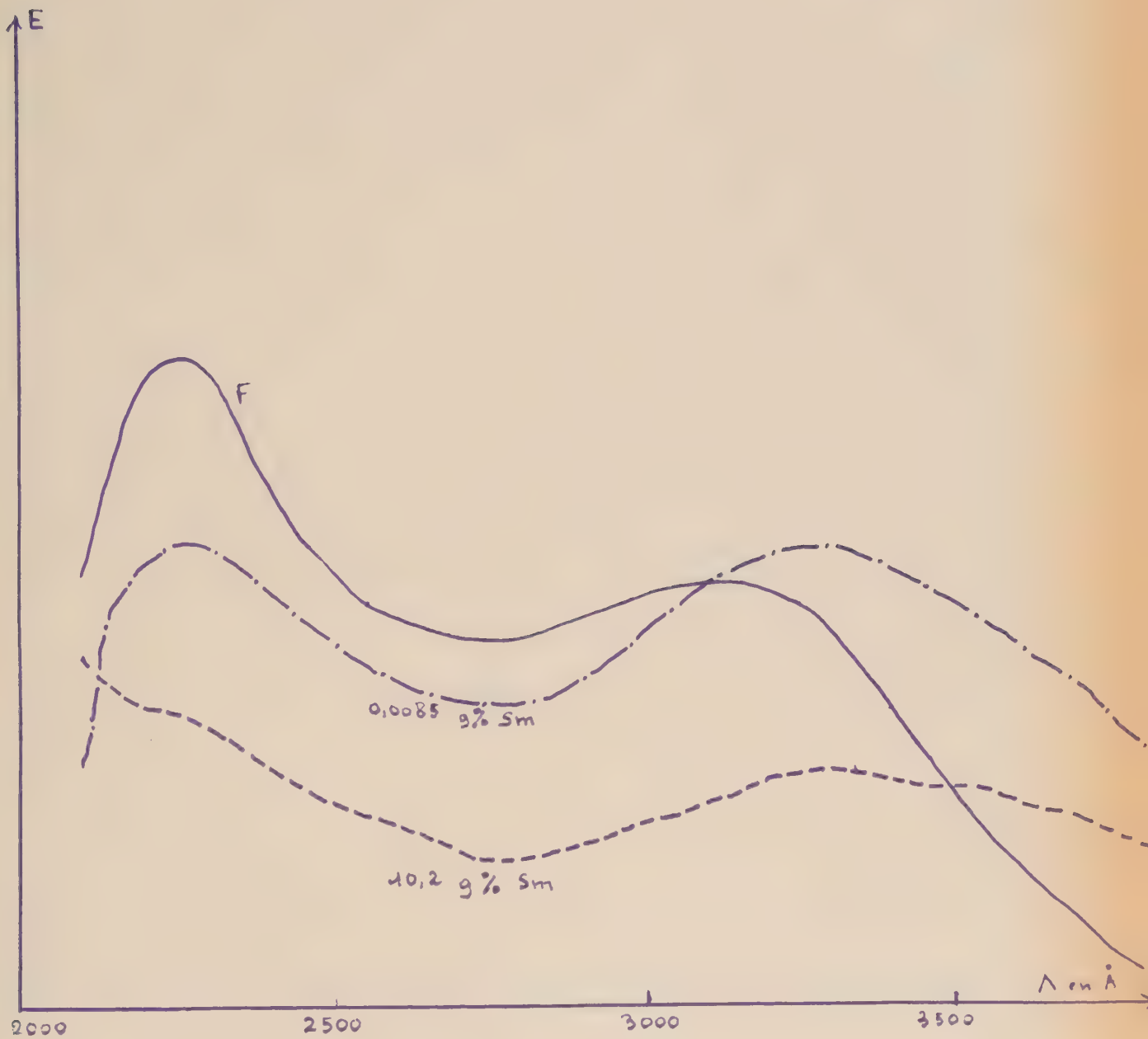
Le samarium ne semble avoir qu'assez peu d'influence sur la bande d'absorption du fluoxyantimoniate. On constate seulement que si l'on introduit des teneurs croissantes en samarium, le facteur d'absorption croît dans le proche U.V. et dans le visible.

THERMOLUMINESCENCE.

Les courbes de thermoluminescence sont représentées sur la figure 28. Elles ont le même aspect que dans le cas du fluoxyantimoniate non activé. Comme ces dernières, elles

Fig. 4b

Spectres d'excitation du fluoxyantimoniate
non activé et activé au samarium



Courbe représentative de l'énergie
absorbée par le fluoxyantimoniate
de calcium activé au samarium

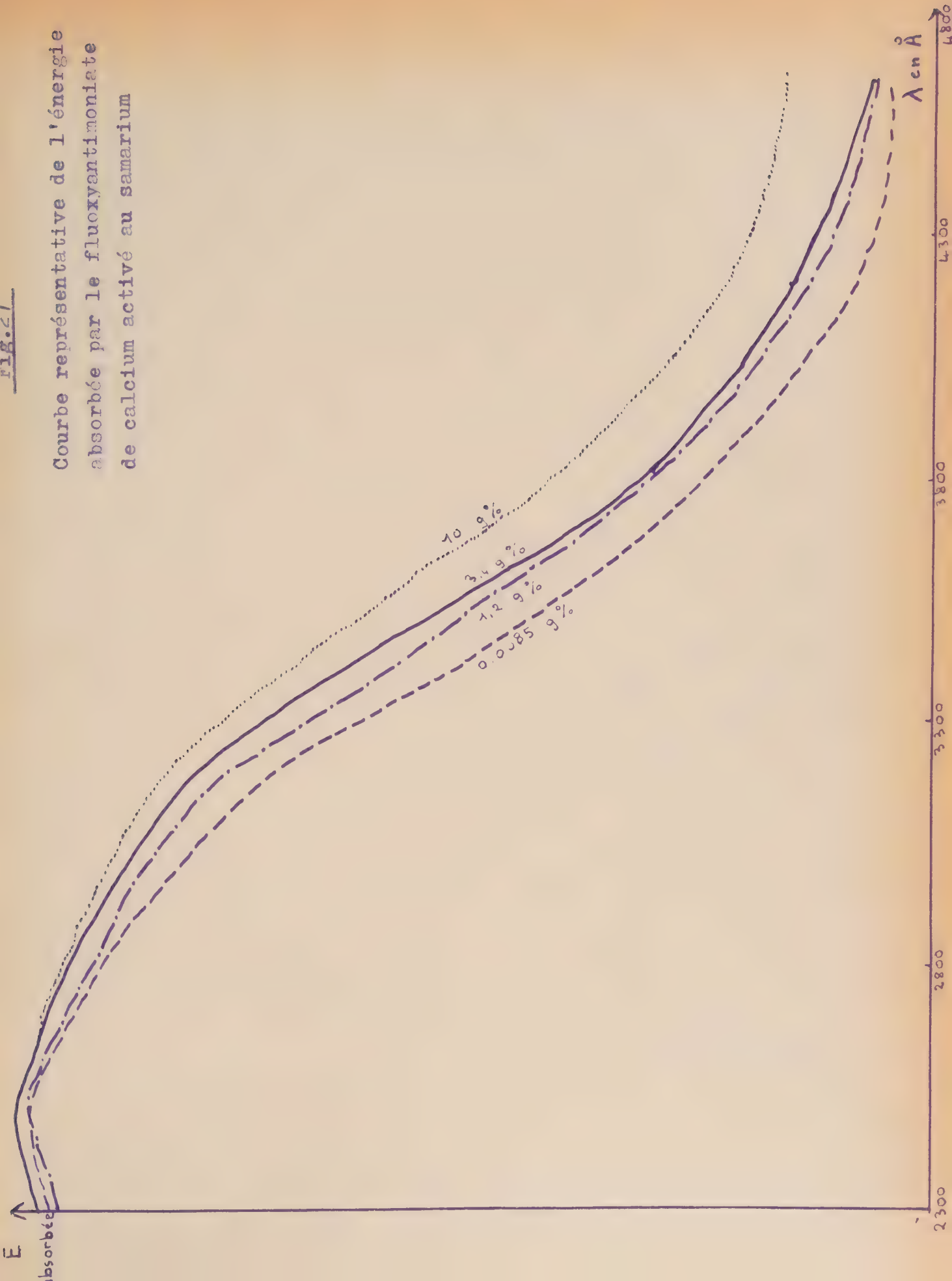


Fig. 28

Courbes de thermoluminescence du
fluoxymtimoniate de calcium activé au
samarium (les teneurs sont exprimées
en grammes pour cent) $\beta = 0,49\%$

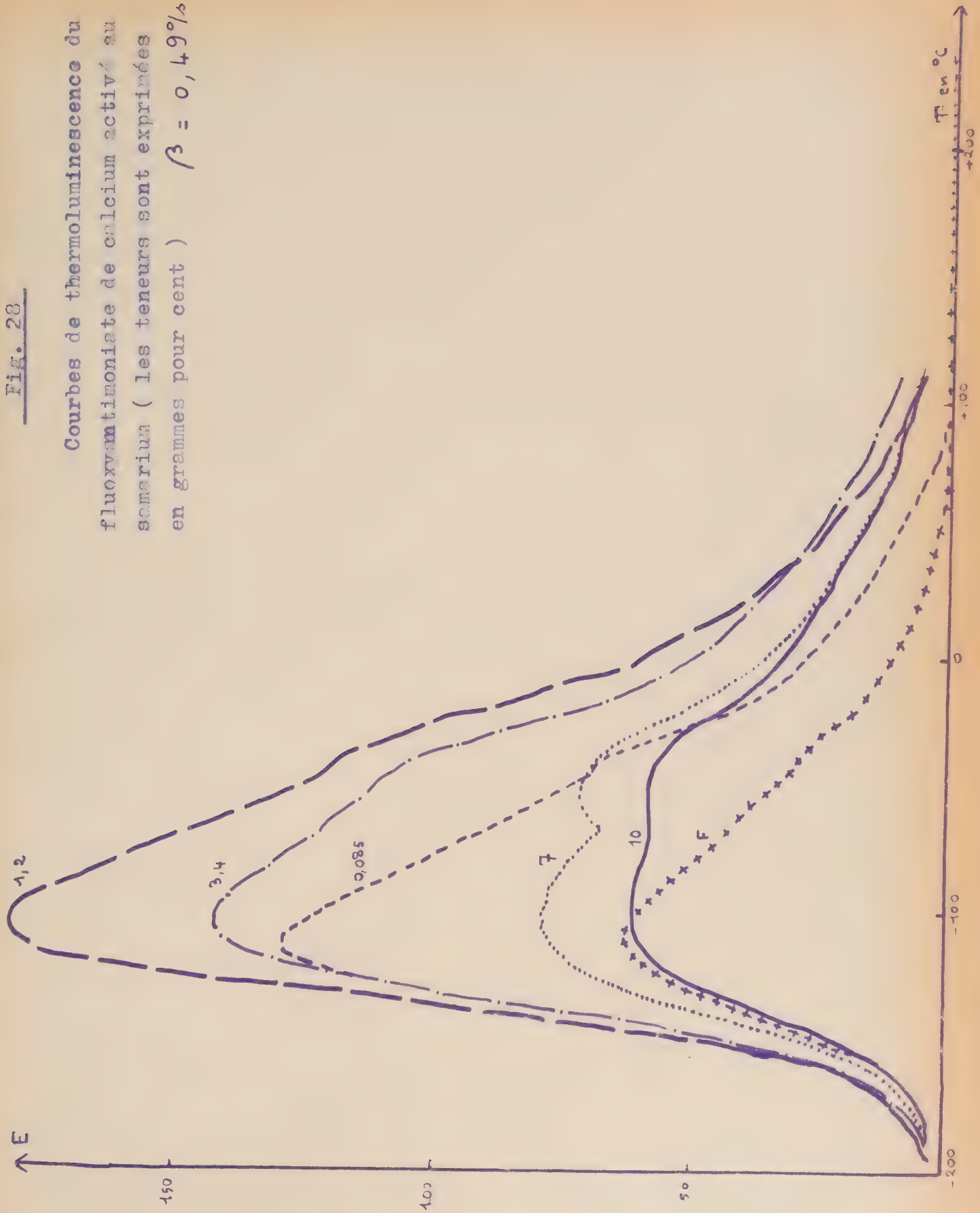
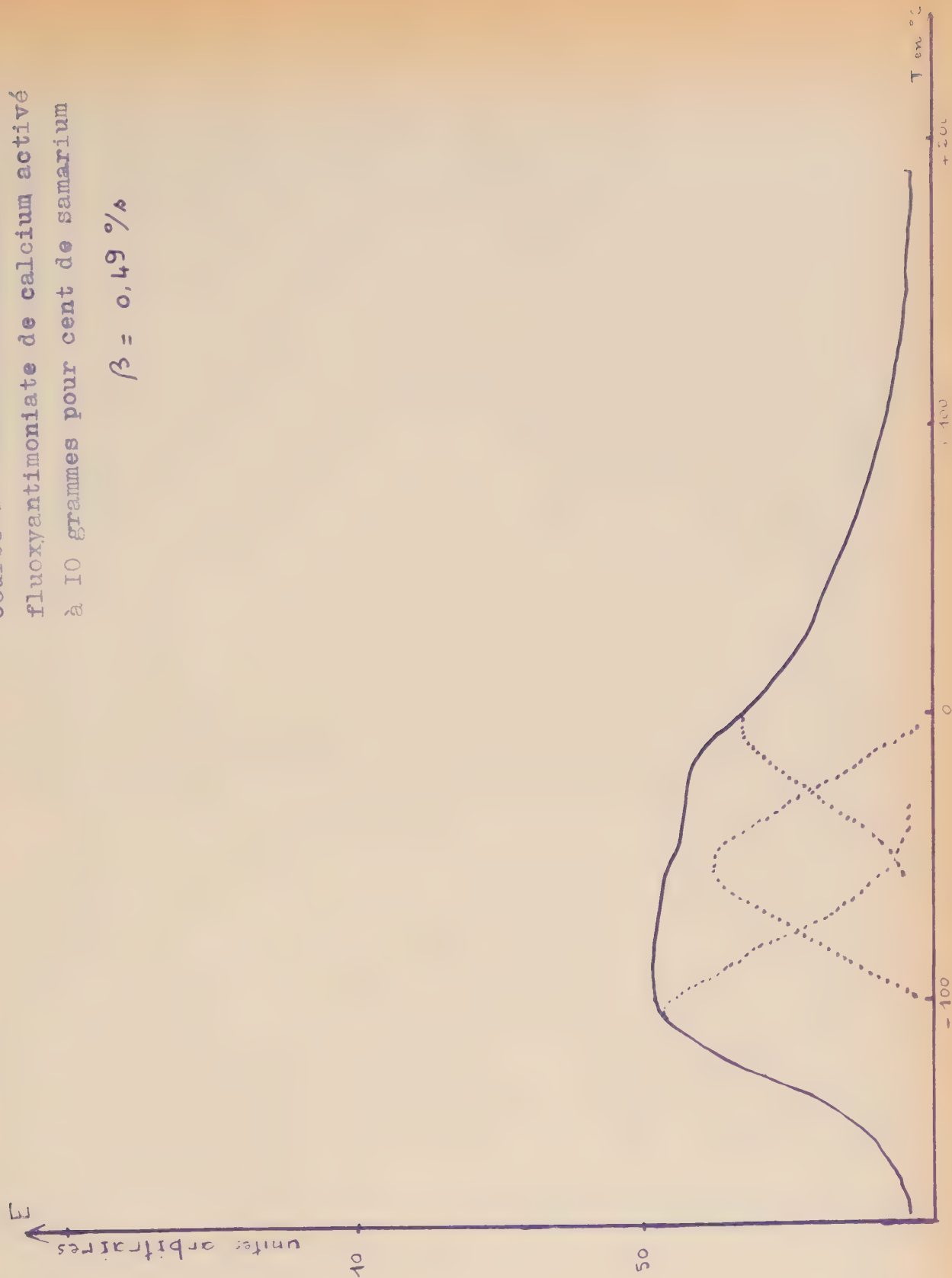


Fig. 20

Courbe de thermoluminescence du
fluoxyantimoniate de calcium activé
à 10 grammes pour cent de samarium

$$\beta = 0,49 \%$$



présentent un maximum principal vers -118°C et probablement d'autres à des températures plus élevées.

Le samarium, jusqu'à une teneur voisine de 2 g %, augmente l'intensité du pic $t = -118^{\circ}\text{C}$ sans changer l'allure de la courbe.

Puis, lorsqu'on augmente encore la concentration d'activateur, l'intensité diminue et un deuxième maximum devient très apparent, qui semble lié à l'activateur samarium (figures 28 et 29) (On observe un phénomène analogue avec le fluoxyantalate de calcium activé au samarium.)

CONCLUSION.

L'étude des propriétés optiques du fluoxyantimoniate de calcium, activé au samarium, nous conduit à supposer que l'excitation du spectre de raies de cet élément n'est pas produite par absorption directe du rayonnement ultra-violet dans les centres samarium.

En effet, l'introduction de cet activateur, même à forte teneur, ne modifie pas notablement les spectres d'absorption et d'excitation du fluoxyantimoniate de calcium.

D'autres part, l'étude des variations du spectre d'émission de ces phosphors avec la température montre que si la température passe de -20°C à -196°C , la luminescence du fond continu émis par le réseau augmente fortement, alors que l'intensité des raies dues au samarium diminue sensiblement.

On peut donc comparer le cas du fluoxyantimoniate de

calcium à celui des tungstates activés au samarium^{/26/} et proposer les mécanismes suivants.

A basse température, une grande partie de l'énergie absorbée dans le réseau est transférée aux centres luminogènes orangés, comme nous l'avons vu lorsque le phosphor n'est pas activé. En présence d'ions Sm^{3+} , l'énergie absorbée ou transportée dans les centres voisins peut, par un procédé de résonance, par exemple, servir à exciter les centres Sm^{3+} .

Lorsqu'on élève la température, l'énergie d'activation thermique peut provoquer le transport de l'énergie absorbée, d'un centre à un autre, jusqu'au voisinage immédiat des ions Sm^{3+} . Ainsi, l'énergie d'excitation de ces centres pourra provenir de centres absorbeurs même lointains, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'intensité des raies du samarium lorsque t passe de -196°C à $+20^{\circ}\text{C}$.

A température plus élevée, la probabilité des recombinaisons non radiatives augmente pour les deux catégories de centres luminogènes et la luminescence disparaît.

CHAPITRE V

ETUDE DU SPECTRE D'EMISSION
DE L'ION Sm^{3+} DANS DIVERS
RESEAUX.

Lorsque l'ion samarium est placé dans un cristal, il est soumis à :

a) l'interaction électrostatique entre les électrons, qui a pour effet de coupler les moments angulaires orbitaux l et de spin s individuels en deux moments totaux respectifs L et S .

b) l'interaction spin-orbite qui couple L et S pour donner J .

c) le champ électrique cristallin, qui lève en partie la dégénérescence $2J+1$ d'un niveau J donné pour ne laisser subsister que la dégénérescence de Kramers.

Dans les terres rares, ce champ est beaucoup plus faible que l'interaction spin-orbite et peut donc être considéré comme une perturbation qui sépare sans mélanger différents états d'un même couplage Russel-Saunders.

NIVEAUX D'ENERGIE DU SAMARIUM.

L'élément samarium (62) a la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$.

Il s'ionise pour donner Sm^{3+} en perdant les deux électrons

6s et un électron 4f. L'état de Sm^{3+} sera donc représenté par :



Les électrons responsables des transitions radiatives appartiennent à la couche interne incomplète 4f; elle est entourée d'une sous-couche saturée qui la protège des perturbations venant du réseau. Les niveaux d'énergie restent discrets et le spectre correspondant est un spectre de raies.

Selon les orientations des spins des électrons 4f par rapport au moment orbital, l'état fondamental se divisera en 6 niveaux, soit pour $L=5$ ^{/16/}, les états :



et pour $L=3$:



DIEKE, CROSSWHITE & DUNN^{/17/} ont donné les valeurs approximatives des énergies de ces 12 niveaux fondamentaux possibles pour l'ion libre Sm^{3+} .

Ces auteurs ont également donné, sur le même tableau, les valeurs des énergies des différents états excités ${}^4\text{F}$ de l'ion libre Sm^{3+} , lorsque l'excitation provoque le retournement d'un spin.

NIVEAUX D'ENERGIE DE Sm^{3+} DANS DIVERS RESEAUX ET DANS $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$.

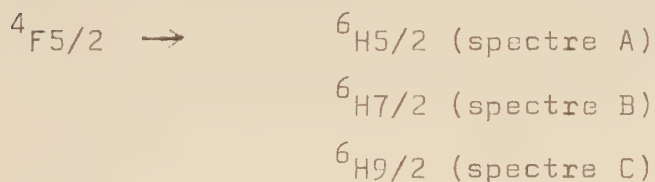
Lorsqu'on connaît les niveaux d'énergie de l'ion libre Sm^{3+} , il reste à étudier comment ces niveaux se modifient sous l'action du champ électrique cristallin, et spécialement

dans $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$.

Dans ce cas, chacun des niveaux d'énergie de l'ion libre se subdivise sous l'effet du champ cristallin qui règne autour de lui, et l'on observe un grand nombre de raies pour une même transition.

Nous avons comparé les raies principales du spectre d'émission de Sm^{3+} dans différents cristaux, tels que CaO ^{/19/20/}, CaF_2 ^{/22/}, LaOCl ^{/21/} (tableau 6), BaTiO_3 ^{/23/}, CaWO_4 ^{/27/} et tous les composés du calcium étudiés par IWASE^{/18/} et TOMASHEK^{/24/}.

Dans ces composés, on observe presque toujours trois groupes de raies situés respectivement entre 17700 et 17000 cm^{-1} (A), entre 16600 et 15500 cm^{-1} (B), enfin entre 15400 et 14700 cm^{-1} (C), correspondant d'après DIEKE^{/17/} et RABBINER^{/22/} aux trois transitions principales :



Dans le cas du fluoxyantimoniate de calcium, on peut ranger :

dans le spectre A :

λ		$\bar{\nu}$
5690 Å	ou	17570 cm^{-1}
5760		17356
5797		17245
5825		17163

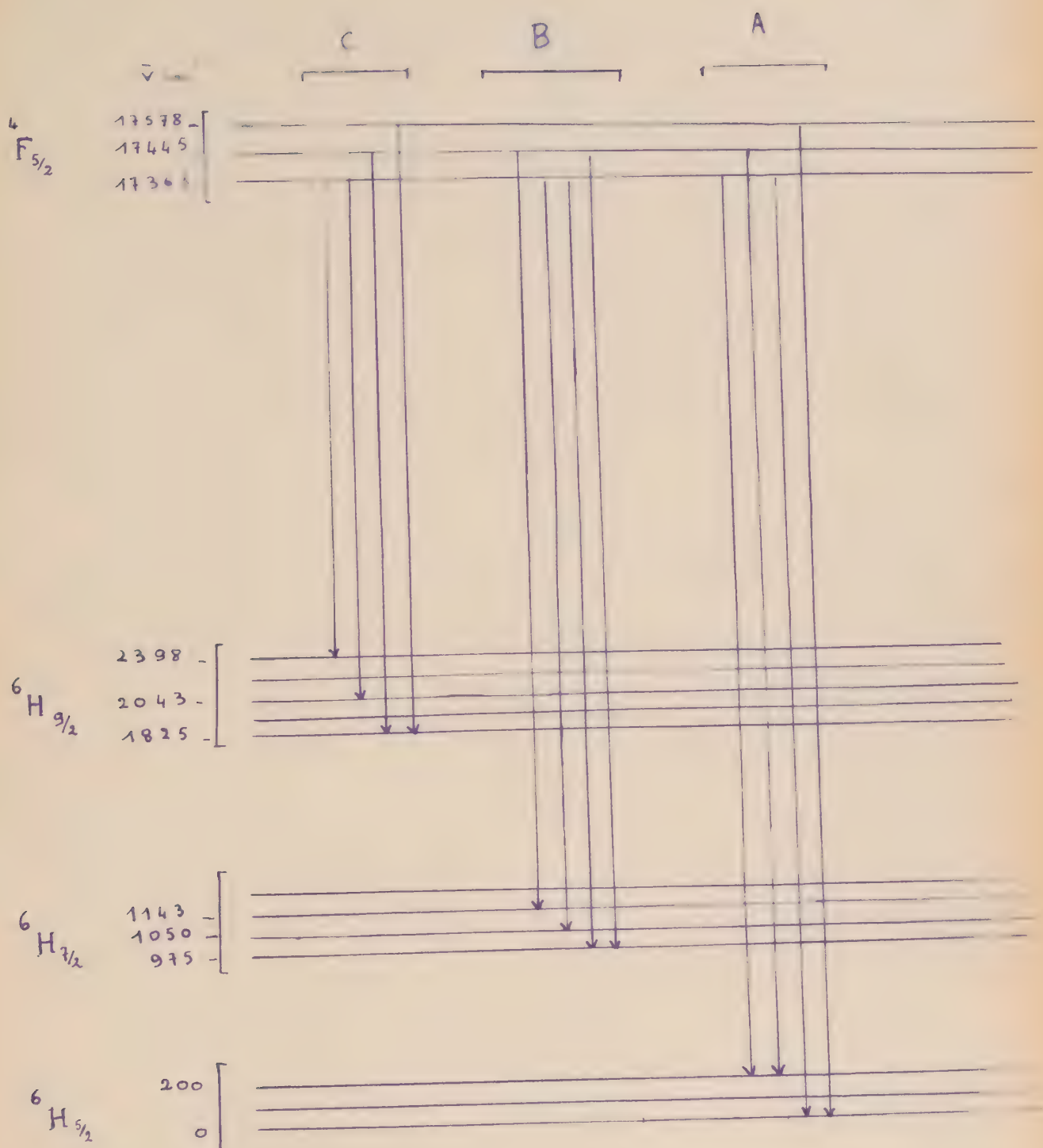


Figure 30 - Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Sm^{3+} dans le fluoroantimonate de calcium

dans le spectre B :

λ		$\bar{\nu}$
6070 Å	ou	16470 cm ⁻¹
6100		16389
6128		16314
6132		16303

dans le spectre C :

λ		$\bar{\nu}$
6345 Å	ou	15756 cm ⁻¹
6400		15621
6525		15321
6580		15193
6680		14966

Nous avons essayé de représenter ces transitions dans le schéma des bandes d'énergie (figure 30).

DISCUSSION DES RESULTATS.

Il semble que dans les composés étudiés, le champ cristallin varie essentiellement :

1. avec l'entourage de l'activateur : nature, distance, symétrie des ions avoisinants. La répartition des ions dans le fluoxyantimoniate est très complexe, mais on peut toutefois noter la similitude des raies dans CaO, CaF₂ et Ca₂Sb₂O₆F. Les raies observées pour ce dernier composé se retrouvent toutes soit dans CaO, soit dans CaF₂. Or, dans ces trois

composés, il semble que l'activateur Sm occupe les sites Ca. Dans le fluoxyantimoniate à structure pyrochlore, il serait donc entouré d'ions O^{2-} (sites b ou f) comme dans CaO , et d'ions F^- (sites b) comme dans CaF_2 .

2. avec la valence de l'ion que remplace l'activateur Sm^{3+} . Dans $LaOCl$, Sm remplace l'ion lanthane trivalent. Par contre, dans $CaSb_2O_6F$, Sm^{3+} remplace Ca^{2+} bivalent. On sait que, dans ce cas, il apparaît dans le réseau des lacunes de cation, ce qui produit une perturbation supplémentaire du champ cristallin. Il semble que cette perturbation soit faible quoique non négligeable, car la distance Sm^{3+} -lacune est celle de 2 ions Ca^{2+} dans le réseau, c'est à dire $2,5 \text{ \AA}$; elle est donc voisine de la distance Ca-F ($2,26 \text{ \AA}$) au CaO ($2,65 \text{ \AA}$). On devrait donc observer moins de raies avec $LaOCl$ qu'avec un composé du calcium, ce qui semble être vérifié en première approximation.

CaO	CaF ₂	Ca ₂ Sb ₂ O ₆ F	LaOCl
6560	6565 6537	6680 6580	
6546	6529 6477 6468 6438 6402 6372	6525 6400 6345	6510
6265	6250 6219 6177 6168		
6148	6149	6132	
6133		6128	
6105	6093 6088 6069	6100	
6056	6056	6070	6060
6049	6040		
	5999		
5935	5908		
5865	5851		
5795		5825	
5762		5797	
5720	5723 5711	5760	5770
5701			
5683	5676 5665 5621 5605 5598 5583	5690	5640

TABLEAU n°6

RESUME ET CONCLUSION

1. Nous avons, dans ce travail, étudié les conditions de préparation du fluoxyantimoniate de calcium pur en contrôlant chaque essai par un diagramme de rayons X. Lorsqu'il est pur et sans activateur, ce produit a une structure type pyrochlore qui, excitée par l'ultra-violet, présente une fluorescence orangée et une phosphorescence d'assez longue durée; c'est un phosphor "autoactivé".

Pour la composition $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$, le spectre d'excitation comprend deux bandes situées à 2300 et 3350 Å; l'absorption devient très intense en dessous de 3900 Å et l'émission orangée présente un maximum principal à 5800 Å. Cette luminescence se retrouve, mais seulement sous excitation par 2537 Å et, avec une intensité beaucoup plus faible dans le métaantimoniate CaSb_2O_6 et le pyroantimoniate $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Nous avons donc émis l'hypothèse, par analogie avec d'autres corps oxygénés comme les tungstates, que la self-activation de ces composés pourrait être due à des groupements Sb^{5+} -oxygène.

Lorsqu'on fait varier la composition du fluoxyantimoniate dans les limites où la phase reste pyrochlore, sans apparition de méta ou de pyroantimoniate, on constate que l'intensité de l'émission est notablement modifiée. Une augmentation de la teneur en fluor intensifie l'émission et il semble qu'une certaine concentration de cet élément soit indispensable pour faire apparaître une émission sous excitation par la radiation 3650 Å (voisine du deuxième pic d'excitation).

Il est possible que la présence de fluor dans le composé modifie certains groupements Sb^{5+} -oxygène. Cette modification pourrait atteindre la nature même des groupements anions qui deviendraient Sb^{5+} -oxygène-fluor, ou leur état d'ionisation. Ce seraient des centres ainsi perturbés qui, dans cette hypothèse, seraient responsables de l'absorption de longueurs d'onde excitatrices de plus faible énergie (3650 Å).

2. L'activation par le plomb renforce l'émission orangée, sans créer de nouveaux centres. Les préparations contenant du plomb s'accompagnant toujours de faibles quantités de méta et de pyroantimoniate et ces composés étant particulièrement activés avec des traces de cet élément, nous avons été amenés à faire une étude des propriétés optiques comparées des pyro, méta et fluoxyantimoniate de calcium activés au plomb. Des mécanismes détaillés ont été envisagés à la fin du troisième chapitre. On doit en retenir essentiellement les résultats suivants :

a) pour le pyroantimoniate sans activateur, l'émission est presque nulle. Lorsqu'il est activé au plomb, l'absorption a lieu, pour une large part, à l'intérieur des centres plomb; ces centres donnent une émission bleue-violette mais seulement à basse température; la fluorescence orangée observée à la température ordinaire semble due à un transfert d'activation presque total des centres Pb^{2+} aux anions émetteurs (Sb^{5+} -oxygène).

b) pour le métaantimoniate pur, l'absorption a lieu dans le réseau lui-même et le transfert d'énergie aux centres

luminogènes s'effectue par excitons, le produit étant très peu photoconducteur. En présence de plomb, au contraire, la photoconductibilité est importante mais il semble qu'il n'y ait pas d'interaction entre les centres orangés et les centres plomb. Ceux-ci, excités soit directement (bande d'excitation $2800 \text{ \AA}$), soit par l'intermédiaire d'excitons, sont ionisés ce qui est en accord avec la phosphorescence bleue-violette observée.

c) dans le cas du fluoxyantimoniate, les mécanismes d'émission paraissent être différents suivant le domaine d'excitation qui comprend ici deux bandes. On vient de voir que celle de plus grande longueur d'onde n'existe pas dans les deux cas précédents et qu'elle semble correspondre à l'absorption propre des centres luminogènes modifiés par la présence de fluor. L'excitation par la raie $2537 \text{ \AA}$ se produisait en revanche dans le réseau. Le transfert d'excitation aux centres émetteurs pourrait se produire par transport de charges, le fluoxyantimoniate pur étant photoconducteur, ou peut-être par excitons. L'introduction de plomb étend le domaine d'excitation du côté des grandes longueurs d'onde, mais l'on n'observe pas d'émission spécifique de cet élément, en raison, sans doute, d'un transfert d'activation aux centres luminogènes orangés.

3. L'activation par le samarium superpose à l'émission orangée les raies spécifiques de cet élément des terres rares. A basse température, l'émission du réseau est relativement forte; elle diminue par chauffage; le phénomène inverse se

produit pour la luminescence due aux centres rouges Sm^{3+} qui passe par un maximum au voisinage de la température ordinaire. L'émission du phosphor est alors nettement rouge. On peut en conclure qu'il se produit un transfert d'excitation des centres luminogènes propres au réseau aux centres samarium; ce transfert nécessite une certaine énergie d'activation qui serait fournie aux centres lorsque la température s'élève.

Les raies observées correspondent à la séparation, sous l'action du champ cristallin, des raies fondamentales de l'ion Sm^{3+} . Cet effet a été étudié par de nombreux auteurs pour d'autres réseaux : CaO , CaF_2 , LaOCl , CaWO_4 , BaTiO_3 , etc. Les raies observées ici se retrouvent toutes soit dans CaO , soit dans CaF_2 . La variation des intensités des raies en fonction de la température et de la concentration montre que l'ion Sm^{3+} se place sur un seul site, probablement "Ca" dans $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$. Ce site est entouré d'atomes d'oxygène et de fluor à des distances voisines de distances ioniques, comme "Ca" dans CaO et "Ca" dans CaF_2 . Il semble donc logique de retrouver, dans $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$, la résultante des effets constatés avec CaO et CaF_2 .

En résumé, cette étude expérimentale a permis d'interpréter un certain nombre de propriétés optiques observées sur le fluoxyantimoniate de calcium, en particulier l'influence des activateurs et celle de la stoechiométrie sur la luminescence de ce composé. Bien que certaines hypothèses aient été formulées pour tenter d'expliquer les faits observés, une interprétation complète sur ce point ne peut être présentée pour l'instant car elle nécessiterait de nouvelles investigations.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K.H.BUTLER M.J.BERGIN & V.M.B.HANNAFORD
J.Electrochem.Soc.97 n°4 117-22 (1950)
- 2 F.GAUME-MAHN R.BERNARD P.DUPONT & J.JANIN
C.R. 252 544-6 (1961)
- 3 P.DUPONT
D.E.S. Faculté des Sciences Lyon (1961)
- 4 N.CHEVALIER
D.E.S. Faculté des Sciences Lyon (1962)
- 5 N.CHEVALIER F.GAUME-MAHN J.JANIN & J.ORIOL
C.R. 255 1096-8 (1962)
- 6 J.ORIOL
D.E.S. Faculté des Sciences Lyon (1962)
- 7 C.LINARES F.GAUME-MAHN & J.JANIN
C.R. 258 4956-8 (1964)
- 8 RANDALL & WILKINS
Proc.Roy.Soc.london 184A 366-89 (1945)
- 9 J.JANIN G.JOSSERON J.C.SOUILLAT & G.DEJARDIN
J.de Phys. 24 N°1 84 (1963)
- 10 R.BERNARD
Thèse Faculté des Sciences Lyon (1956)
- 11 S.VERGIER
D.E.S. Faculté des Sciences Lyon (1956)
- 12 D.CURIE
Luminescence cristalline (1960)
- 13 MOONEY
Electroch.Soc. 12 N°1 (1963)
- 14 C.AIT-YAHIA
Thèse du C.N.A.M. en cours
- 15 KROGER
Some aspects of the luminescence of solids (1948)
- 16 HUND
(1927)
- 17 DIEKE CROSSWHITE & DUNN
"Emission spectra of the doubly and triply ionized rare earths"
J. Opt.Soc.America 51 826 (1961)

- 18 IWASE
Sc.Papers Inst.Chem.Research Tokyo 34-487 (1938)
- 19 URBAIN
Ann. de Chim. 8 222 (1909)
- 20 CROZET
Thèse Faculté des Sciences Lyon (1954)
- 21 SWINDELLS
J.Elect.Soc. 101 415 (1954)
- 22 N.RABBINER
"Fluorescence of Sm^{3+} in CaF_2 " Phys.Review 130 N°2 502-6
- 23 S.MAKISHIMA
"Luminescence of organic and inorganic Materials"
Conference held at New-york University 563 (1961)
- 24 TOMASCHEK & DEUTSCHBEIN
Zeits für Electrochem. 36 737 (1930)
- 25 L.COTTON
Thèse Faculté des Sciences Lyon (1959)
- 26 BOTDEN
"Transfer and transport of energy by resonance process in
luminescent solids"
Philips Res. Rep. 6 425-73 (1951)
- 27 SERVIGNE
"Sur la recherche fine et le micro-dosage des éléments
rares par luminescence"
Bull.Soc.Chim. 7 5^e série 121 (1940)
- 28 Communication présentée au "89° Congrès des Sociétés Savantes"
Lyon(avril 1964)
- 29 Communication présentée au "Colloque de Luminescence"
Hull (sept.1964)

Vu :

Les membres du Jury,

M. M. J. JANIN

F. GAUME

P. MICHEL

Mme F. GAUME

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 18 janvier 1965,

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université.

P. LOUIS

